

平成 26 年度 修 士 論 文

スパッタリング法を用いた機能性金属添加タンタル酸化物薄膜
の作製とその発光特性の評価に関する研究

指導教員 三浦 健太 准教授

群馬大学大学院 理工学府 理工学専攻

横田 佑也

目次

第 1 章 緒言

1-1 研究背景	1
1-2 研究目的	2
1-3 本論文の構成	3

第 2 章 タンタル酸化物薄膜の作製法及び評価法

2-1 はじめに	4
2-2 タンタル酸化物薄膜の作製	4
2-2-1 RF マグネトロンスパッタリング法	5
2-3 フォトルミネッセンス (PL) 測定	8
2-4 透過率測定	9
2-5 X 線回折法 (XRD)	10
2-6 組成分析	11
2-7 まとめ	14

第 3 章 Ag 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

3-1 はじめに	15
3-2 Ag 添加タンタル酸化物薄膜の作製	16
3-3 EPMA による組成分析結果	17
3-4 Ag 添加タンタル酸化物薄膜の PL スペクトル測定結果	18
3-4-1 アニール温度別 PL スペクトル測定結果	18
3-4-2 Ag 濃度別 PL スペクトル測定結果	22
3-5 透過率測定結果	26
3-6 XRD による結晶性評価	27
3-7 まとめ	31

第 4 章 Er 及び Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価

4-1 はじめに	32
4-2 Er 添加タンタル酸化物薄膜の作製	32
4-2-1 Er 添加したタンタル酸化物薄膜の PL スペクトル測定結果	34
4-3 Er と Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の作製	35
4-4 Er と Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の PL 測定結果	36
4-4-1 Er:Ag 濃度と発光強度の関連性	38

4-5	透過率測定結果	40
4-6	XRD による結晶性評価	41
4-7	まとめ	44
第 5 章	結言	45
	謝辞	47
	参考文献	

第 1 章 緒言

1-1 研究背景

「光」は古くから人類の発展と共にあったが、近代においての光の果たす役割は、今まで以上に重要なものとなっている。科学技術の発達により、「明るい」「暗い」等の、人間の眼の感覚に基く、古くからの光という概念は、「可視光線」と呼ばれるようになり、現代科学の分野では「光」は紫外、赤外を含む電磁波の一種として扱われるようになった。近年では太陽電池、光通信、光ディスクメモリレーザ加工、光情報処理など証明としての要素の他に、発電、情報通信、加工技術など幅広い用途で利用されるようになり社会における光の重要性が今まで以上に大きくなった。インターネットの急速な普及の要因のひとつとして光ファイバを用いた光通信が発明されたことも挙げられる。

また古くから利用されてきた「照明」の分野でも著しい発展を遂げている。電気エネルギーが活用され始めた頃か急速に進歩し、1879 年には白熱ランプ、1938 年には蛍光ランプ、1996 年には白色 LED が商用化され、急速に普及してきた[1-1]。省エネルギーやクリーンエネルギーに対する関心が非常に大きなものとなったことも普及の要因の一つであろう。特に LED 照明は長らく実現不可能と言われた青色 LED の開発、量産化の成功に貢献した、赤崎勇、天野浩、中村修二の 3 氏が 2014 年、ノーベル物理学賞に選ばれたことも記憶に新しい。LED は赤外線センサー等、照明以外の用途でも広く使用されており、省エネルギー化の他にも安全性やコスト、耐久性など様々な優れた要素が必要とされるようになった。

現在急速に普及が進む LED の他にも有機 EL などをはじめとした新規発光デバイスの開発が進められている。その中の一つに本研究室で扱うタンタル酸化物 (TaOx) がある。タンタル酸化物は高屈折率かつ低損失として知られ、その特性を生かし主に多層膜フィルタ等のパッシブ素材として広く利用されている。その一方で熱酸化により熱処形成されたアモルファスタンタル酸化物薄膜に加熱処理を施したもののから赤色の発光を示すことが報告されている[1-2]。このことからタンタル酸化物は従来のパッシブ素材としての活用だけでなく発光デバイスとしての活用が見込めるようになった。タンタル酸化物は現在多くの発光デバイスに使われているガリウムヒ素 (GaAs) 等に比べ人体に無害であり、また高温に強く、温度による膜質の変化が少ないなどの利点があることから、新規発光デバイスとして有望な材料である。

本研究室では RF マグネトロンスパッタリング法により作製し、加熱処理を施したタンタル酸化物薄膜から青色の発光を得ることに成功している[1-3]。また希土類を添加することで様々な波長にピークを持つ試料の作製にも成功している[1-4][1-5]。本研究では機能性金属を添加したタンタル酸化物薄膜を作製し評価を行うことで、新たな発光デバイスとしての応用を目指している。

1-2 研究目的

本研究では、大別して2つのテーマを取り扱う。1つはAgを添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価である。本研究室での過去の研究でスパッタリング法を用いて希土類を添加したタンタル酸化物薄膜から発光を確認しており Er を添加した試料からは緑色発光、Eu を添加した試料からは赤色の発光が確認出来ている[1-4][1-6]。しかしながら希土類元素は希少で高価であり、かつ経済的理由で入手が困難になる可能性があるため、あらゆる分野で代替材料の開発が課題となっている。そこで希土類以外の材料としてAgに着目し、Agを添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価を行なった。2つ目はErとAgを共添加したタンタル酸化物薄膜の作製及び評価である。近年の研究で希土類イオンにAg等の金属ナノ粒子を同時に添加すると希土類由来の発光が增強されるという報告がある[1-7]。希土類であるErとAgを共添加したタンタル酸化物薄膜を作製することで、同様の発光增強効果があるのかを確かめ、より強く鮮やかな発光の試料を作製することを目的としている。

1-3 本論文の構成

第1章は緒言を述べる。

第2章ではタンタル酸化物薄膜の作製法及び評価法について述べる。

第3章ではAg添加タンタル酸化物薄膜の作製及び評価について述べる。

第4章ではEr及びAgを共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価について述べる。

第5章では結言を述べる。

第2章 タンタル酸化物薄膜の作製法及び評価法

2-1 はじめに

本章では、3章及び4章で使用するスパッタリング装置、フォトルミネッセンス効果の測定における測定系、分光光度計、XRD、EPMA 等の作製・評価に使用した機器について説明する。

2-2 タンタル酸化物薄膜の作製

3章、4章で扱う機能性金属を添加した TaO_x 薄膜の作製には RF マグネトロンスパッタリングを用いた。19.5 mm×19.5 mm×1 mm の石英 (SiO₂) 基板の上にタンタル酸化物薄膜を成膜し、ダイヤモンドワイヤーソーで4分割する。試料を4分割することでほぼ同条件の試料を4つ用意することができ、試料の個体差を減らすことができる。そして電気炉 (デンケン:KDF:S70) にて空气中でアニール処理を行ない、触針式段差計 (ULVAC : DEKTAK³ST) により膜厚を測定した上で光学特性を調べるための測定を行なった。図 2-1 に作製過程での試料の状態を、図 2-2 に使用した電気炉の画像を、図 2-3 に触針式段差計の画像を示す。

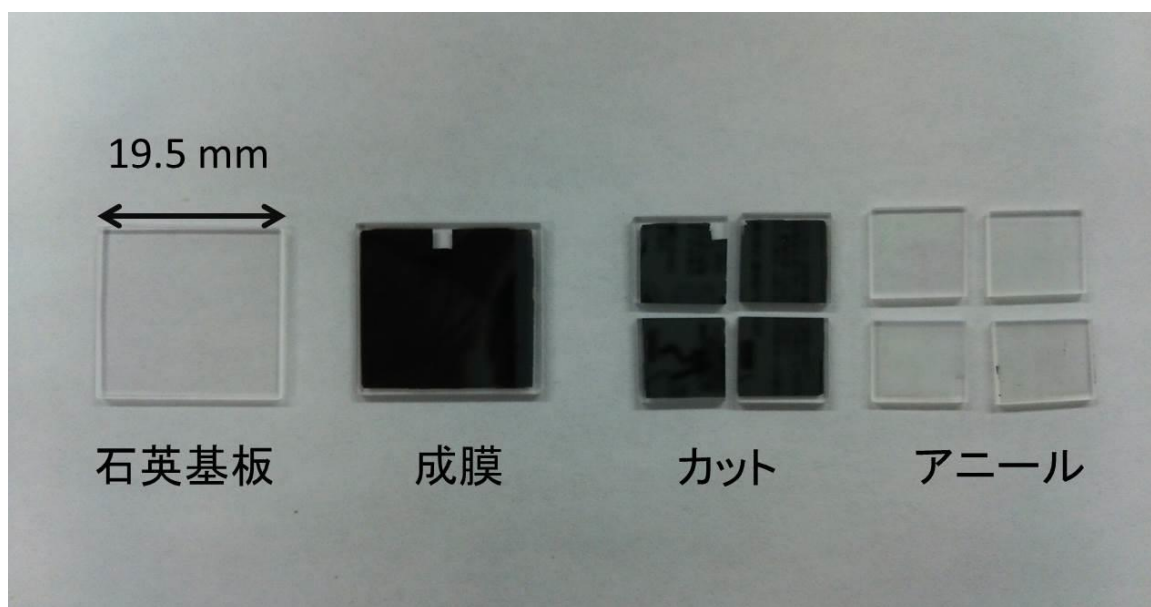


図 2-1 作製過程での試料の状態



図 2-2 電気炉:KDF-S70(デンケン)

図 2-3 触針式段差計 (ULVAC : DEKTAK³ST)

2-2-1 RF マグネトロンスパッタリング法

スパッタリング法はチャンバ内を真空にし、Ar ガス等を導入して高電圧印加によるグロー放電によってターゲット付近にプラズマを発生させる。それにより正イオンが陰極に飛んで行き、陰極にあたるターゲット表面に衝突することで材料物質を叩き出す。その飛び散った原子を基板上に導いて成膜する方法がスパッタリング法である。

RF (Radio Frequency) スパッタリング法は絶縁物をスパッタリングする目的で生まれた成膜法である。電源に直流電源を用いると、絶縁物の表面は導入するイオンがもってくる正の電荷で覆われ放電は停止しスパッタリングも停止してしまう。そこで高周波電源を利用すると、電子は正イオンよりも早く移動できるため、高周波の正の半周期でターゲットに飛んで行き負の半周期で累積した正電荷を中和する。このため絶縁物でも連続的にスパッタリングすることができる。

マグネトロンスパッタリングは磁石を用いて磁場を発生させターゲット付近に濃いプラズマ領域を作り、Ar 原子がターゲットに衝突しやすくし、成膜速度の向上などを目的とした方法である。

この二つを組み合わせたものが RF マグネトロンスパッタリングである[2-1]。図 2-4 図 2-5 にスパッタリング装置の概略図を示す。



図 2-4 スパッタリング装置

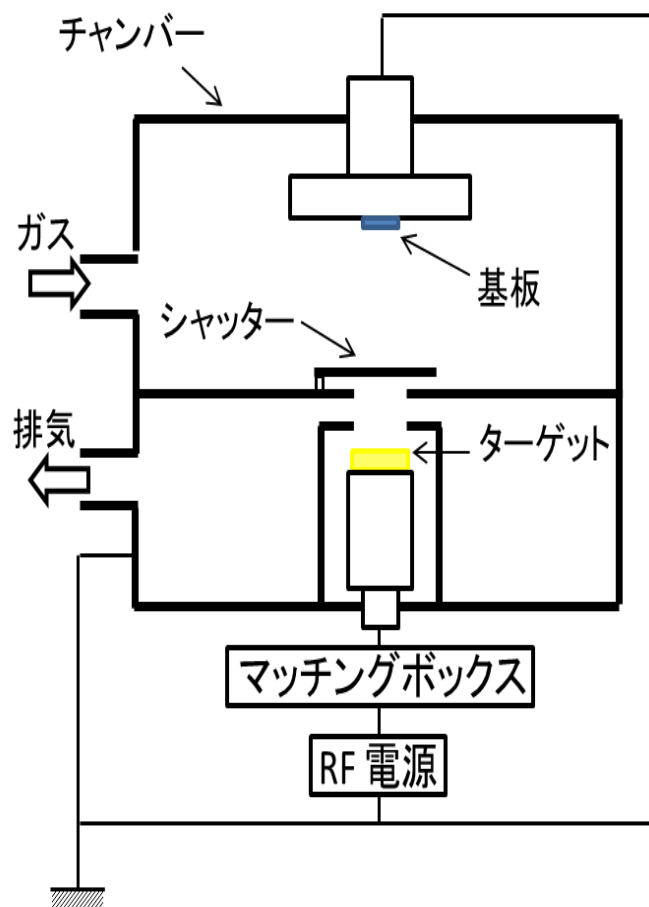


図 2-5 スパッタリング装置内部構造

本研究で使用したスパッタリング装置は、本研究室所有の装置 (ULVAC:SH350-SE) を用いた。ターゲットには直径 100 mm の Ta_2O_5 (純度 99.99 %) ターゲットを使用した。また今回使用したタブレットは Ag (純度 99.99 %) と、 Er_2O_3 の (純度 99.9 %) 二つのタブレットを使用した。ターゲット上に対応する材料のタブレットを置き共スパッタすることで添加している。タブレットの大きさは直径 20 mm の厚さ 3 mm の大きさのもの、またはそのタブレットを 4 分割したものを使用した。タブレットを 4 分割した理由として細かい濃度の調節ができる点と、まんべんなく置けるので成膜時の偏りが軽減されることが挙げられる。図 2-6 にターゲット及びタブレットイメージ図を示す。

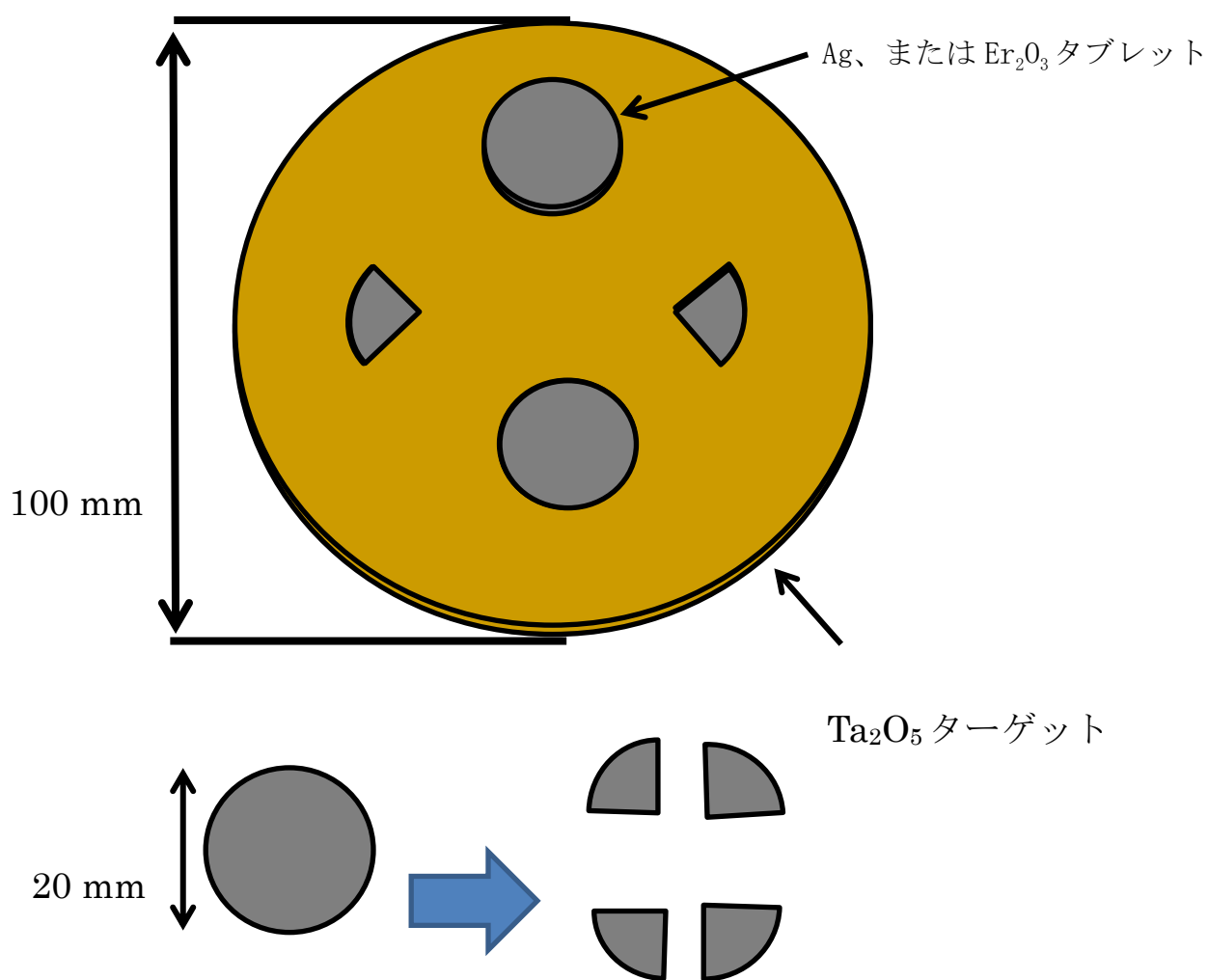


図 2-6 ターゲットおよびタブレットのイメージ図

2-3 フォトルミネッセンス (PL) 測定法

物質中に何らかの形でエネルギーを与えることで、物質中に基底状態で存在する電子がエネルギーを与えられたことで励起状態に遷移する。その後電子は励起状態から基底状態へと戻るが、その際のエネルギー差を光として放射する。この現象をルミネッセンスという。電気でエネルギーを与えた場合はエレクトロルミネッセンス、光でエネルギーを与えた場合をフォトルミネッセンス (Photoluminescence) という。

フォトルミネッセンス (Photoluminescence) 特性の評価は図 2-7 に示す測定系を用いて測定した。励起光として、He-Cd レーザー (波長 325 nm) を用い、レンズで集光させ、光に照射する。試料からのフォトルミネッセンス効果による光を集光レンズにより集光し、励起光をカットするために波長 325 nm のカットフィルタを通し、分光器 (日本ローバー: SpectraPro2150i) にて分光を行い、極微弱光用 CCD 検出器 (日本ローバー: PIXIS100B) を用いて検出を行った。

試料から放射される光だけを検出するために、レーザーを照射していない状態をバックグラウンドとし、試料から測定した値からバックグラウンドを引いた値を使用した。スペクトルの測定は分光器を介した後、CCD 検出器を用いて行われるため、それぞれの装置に存在する波長域ごとの感度の影響を考える必要があり、本論文での PL スペクトルのグラフは分光器と CCD 検出器の感度補正を行ったものである。

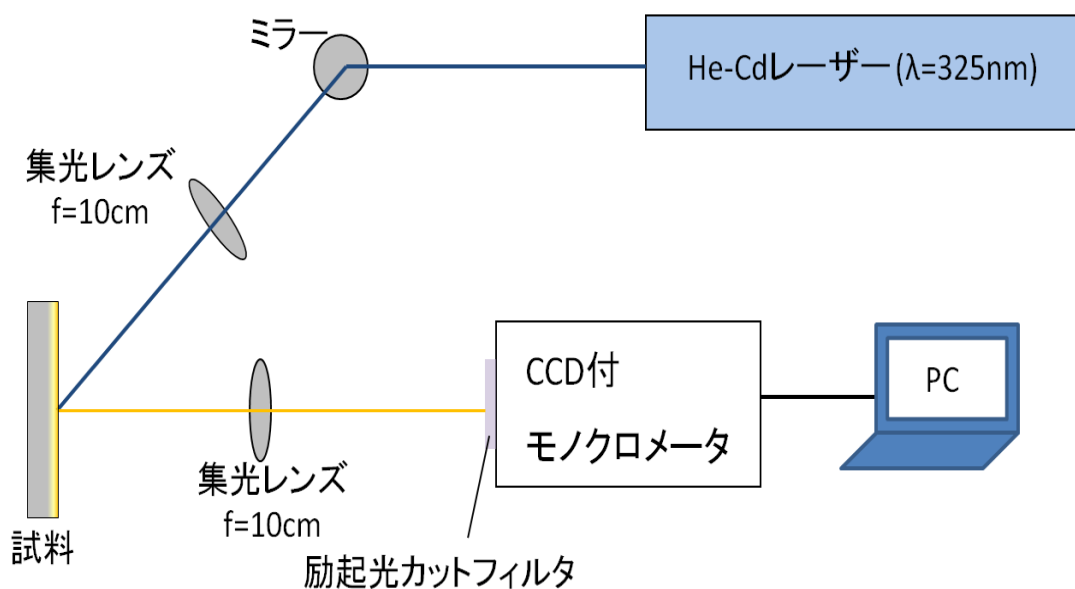


図 2-7 PL 特性測定系

2-4 透過率測定

本実験で透過率を測定するうえで分光光度計を用いた。使用したのは本研究室所有の、島津製作所 MPC3100, UV3101PC である。図 2-8 に画像を示す。分光光度計は、光源、特定の波長の光を選択する波長選択部、光を検出する受光部から成り立っている。



図 2-8 分光光度計 (MPC3100, UV3101PC)

フィルムなど散乱がなく薄い試料は、標準試料室とフィルムフォルダにより透過率を測定することができる。試料への入射光を I_{in} とし透過光を I_{out} とすると、透過率 T_s は

$$T_s = \frac{I_{out}}{I_{in}}$$

となる。透過率を測定する試料は、石英基板上に作製するので、石英基板のみを測定した透過率 T_{SiO_2} によって補正し、求める透過率 T は

$$T[\%] = \frac{T_{in}}{T_{SiO_2}} \times 100$$

とし評価を行った。

2-5 X 線回折法 (XRD)

本研究では、作製した試料の結晶性の評価として、X 線回折(XRD)装置を使用した。X 線回折装置では、試料に X 線を当てることにより、回折・反射した X 線の強度からその試料がどのような結晶構造をとっているか調べられる。

X 線回折の原理として、図 2-9 を示す。物質が結晶構造を持っている場合、規則的に配列した複数の原子が作る面（原子網面）が存在する。隣の同じ面とは、入射した X 線の間に伝搬距離差が生じる。この二つの面間を d 、面の法線に対する入射角を θ とすると、図 2-9 のように $2d\sin\theta$ の距離差が生じることになる。この値が、X 線の波長の整数倍になるとき、干渉によって強めあうことになる。これを観測することによって面間距離 d を求めることができる。また、面間距離を知ることによって物質内の結晶構造を調べることができる。

本研究で使用した XRD 装置は RINT2200(Rigaku)である。用いた X 線は、波長 1.5418 nm の $\text{CuK}\alpha$ 線あり、本研究の測定では $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ の範囲で測定を行った。

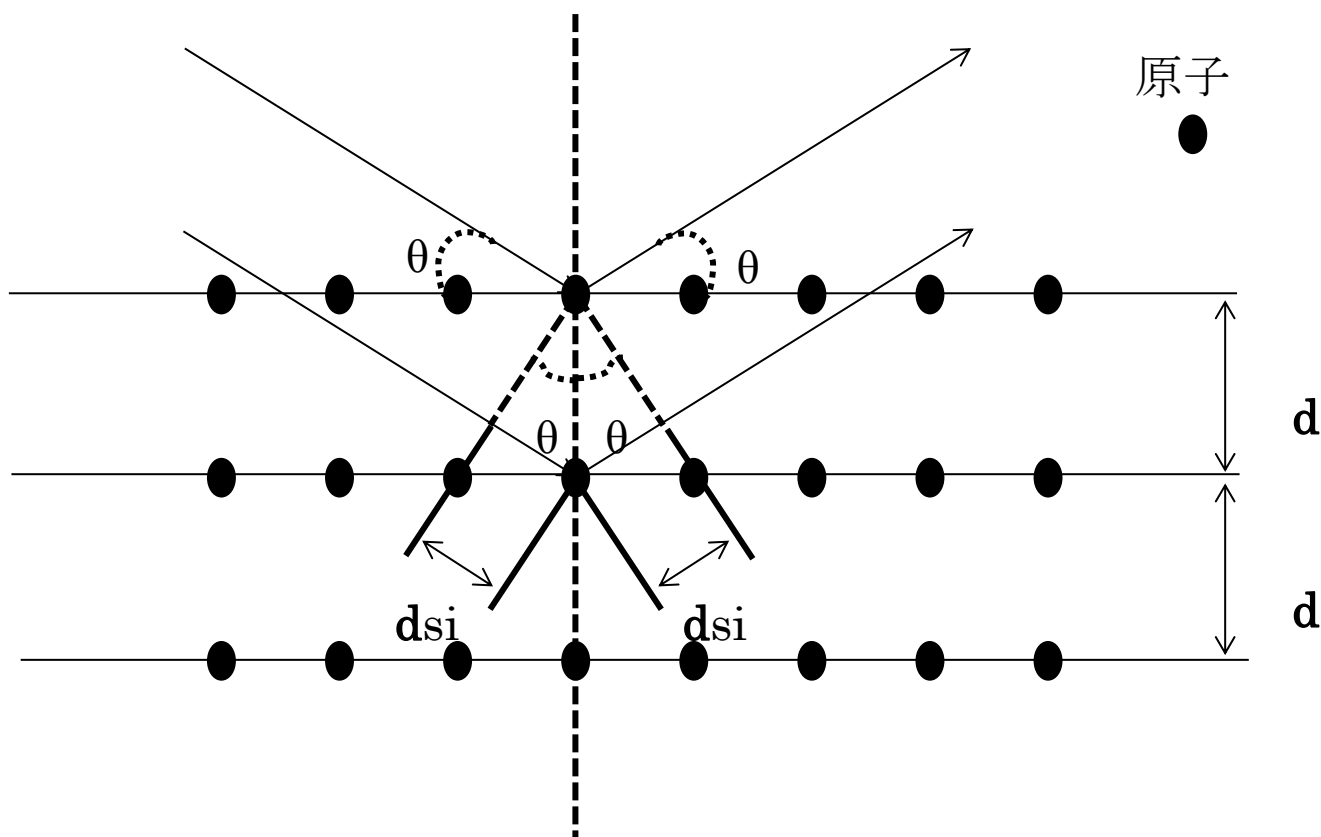


図 2-9 XRD 原理説明

2-6 組成分析

本研究で、試料の組成分析を行うにあたり電子線マイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer) を用いた。EPMA は、電子線を試料に照射し、そこから発生してくる特性 X 線を検出して、どのような元素がどこにどれだけあるかどうかを明らかにしていく装置であり、同時に発生する電子や光の信号も利用して形状・電気的特性・結晶状態も明らかにしていくものである。図 2-10 に入射電子線と出力される信号のイメージ図を示す。図 2-10 のように入射電子線に対し、出力される信号として、後方散乱電子、吸収電子、二次電子、特性 X 線などがあげられる。本実験で用いる定性分析において最も重要な信号は、特性 X 線である。特性 X 線の波長と試料の原子番号との間には、一定の関係があり入射電子照射点の元素の定性分析が行われる。また、その強度を測定することにより定量分析も行える。

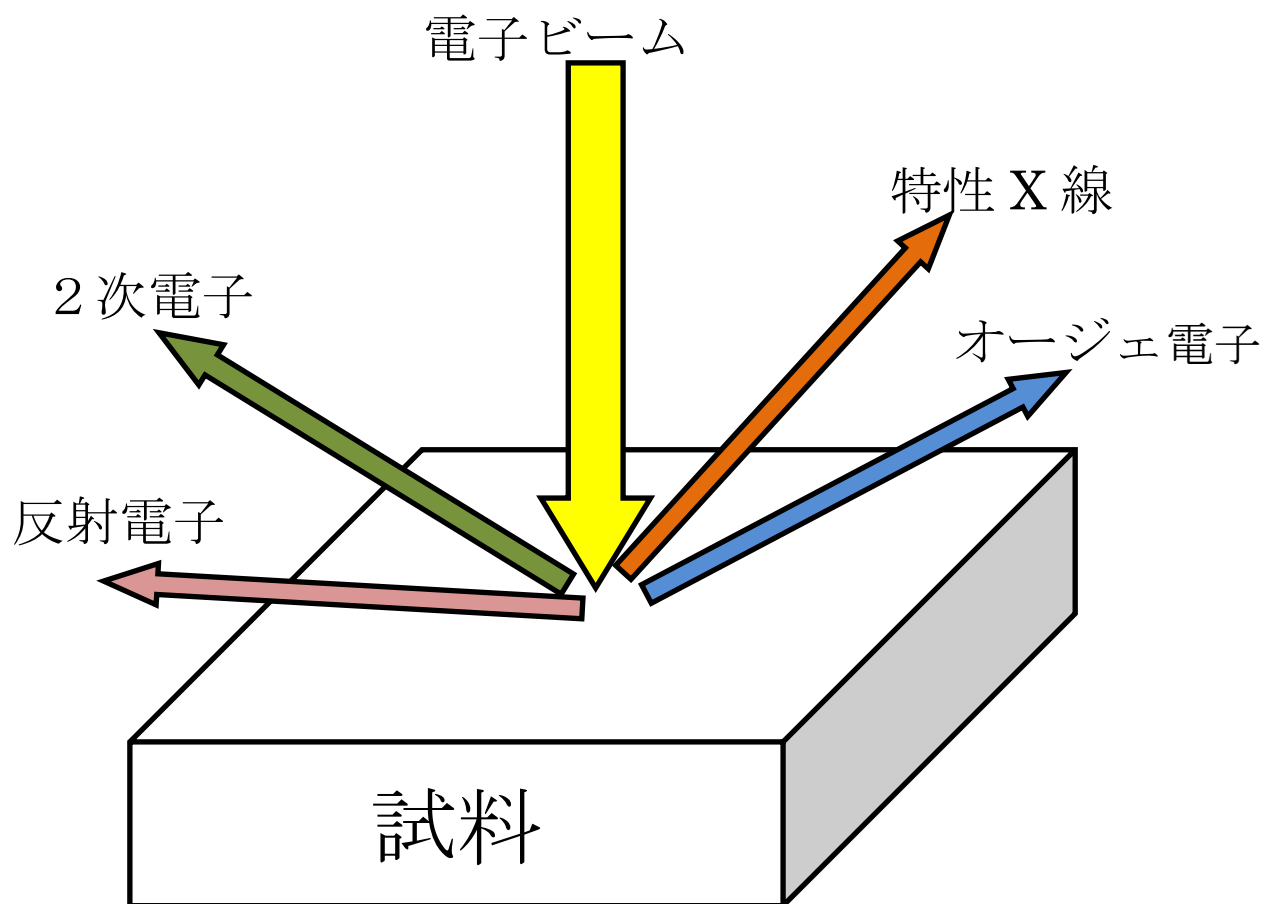


図 2-10 電子ビームから得られる様々な信号

真空にした装置内で電子銃から出た電子は電子レンズにより集光し、走査コイルにより試料表面上で走査される。試料から出てきた X 線は、X 線検出器によって検出される。本研究で使用した EPMA の X 線検出器に用いられた分光結晶は、LiF (フッ化リチウム)、ADP (二水素リン酸アンモニウム)、RAP (酸性フタル酸ルビジウム) であり、面間隔はそれぞれ 2.01 \AA 、 5.32 \AA 、 13.05 \AA である。分光結晶を用いた X 線の検出では、ブラッグの回折条件 (反射条件) を利用し、X 線の波長を求める。ブラッグの回折条件の式は、前述のように

$$n\lambda = d\sin\theta \quad (2.1)$$

であり、 d は結晶の面間隔、 θ は入射角・反射 (回折) 角、 λ は X 線の波長、 n は正の整数であらわされる。

この式より、面間隔 d の既知の結晶に未知の波長の X 線を入射させて反射波の検出される角度 θ を測定すれば、 λ の値が求められることがわかる。このとき $0 \leq \sin\theta \leq 1$ であるから $0 \leq \lambda \leq 2d$ となり、 $\lambda/2$ より大きな d の値の結晶が必要である。図 2-11、2-12 に EPMA の基本構成図と EPMA 定性分析測定結果の例を示す。

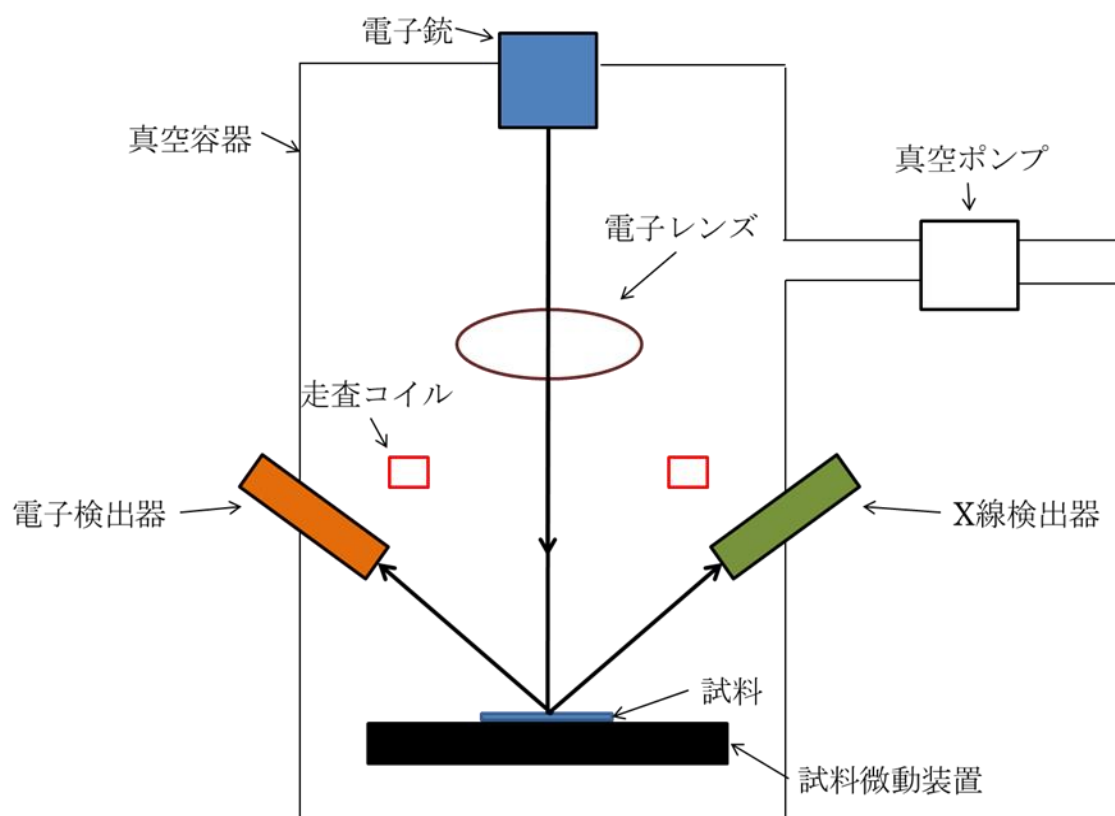


図 2-11 EPMA 基本構造

File Name : TaT14_800_12
 File Comment : hanaizumi_miura_suzuki
 Position Comment :
 Acc.V(kV) = 15.0, Beam Size(um) = 1, B.C.(uA) = 0.0747, S.C.(uA) = 0.0404

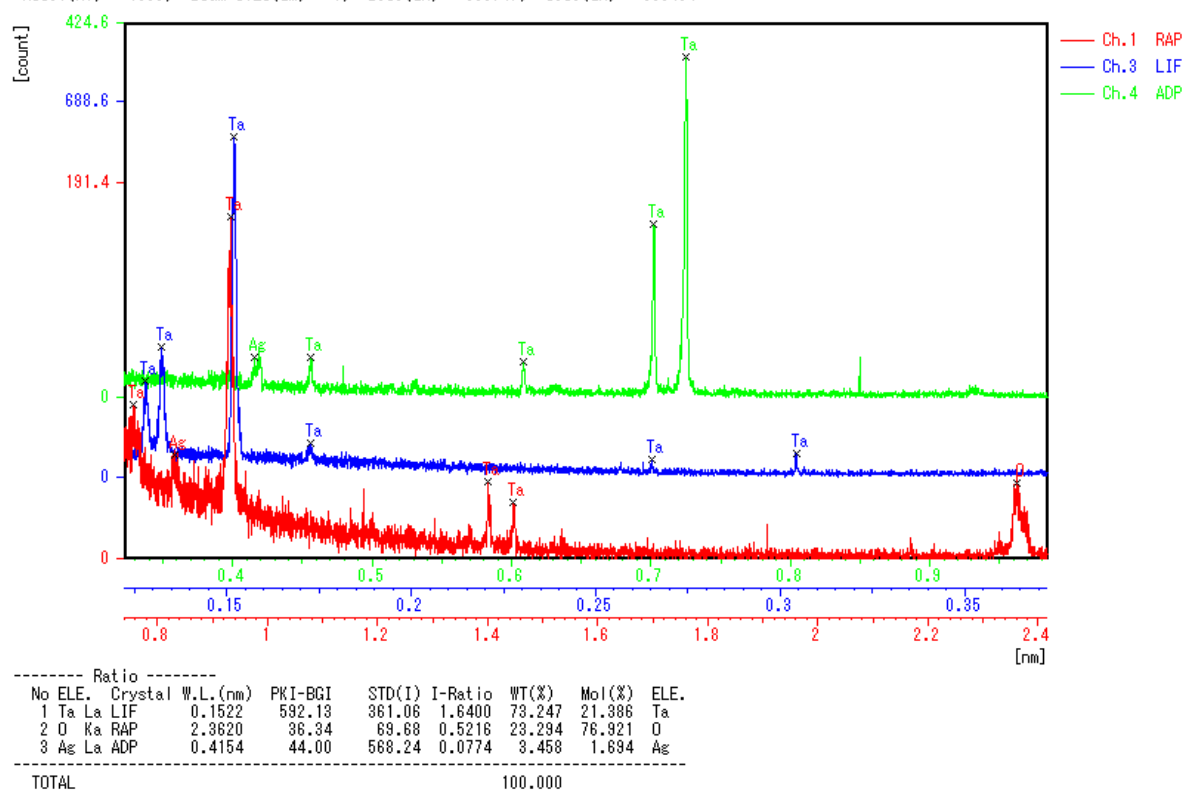


図 2-12 EPMA 定性分析結果の例

2-7 まとめ

本章では、本研究で使用する試料の作製法及び測定で使用する機器についての説明を述べた。

まず測定に入るまでのタンタル酸化物薄膜の作製法について述べた。その中でも RF マグネトロンスパッタリング装置について、装置の概要と原理説明、使用する添加物、ターゲットなどについて述べた。

発光特性の評価として、フォトルミネッセンス (PL) 測定に使用する測定系について説明し、透過率を測定する為に使用する分光光度計についても述べた。

作製した試料の構造・組成を調べるために使用した XRD、EPMA について述べた。タンタル酸化物薄膜の光学的特性以外の特性を調べるために使用した測定装置である。発光を確認した試料の発光起源を特定するために使用した。

以上の作製・測定装置により 3 章、4 章の試料作製及び評価を行う。

第3章 Ag 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価

3-1 はじめに

本章では Ag 添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価を行なった。本研究室では希土類を添加したタンタル酸化物薄膜の光学特性に関する研究を進めており、これまでに加熱処理を施し、Eu を添加したタンタル酸化物薄膜から波長 620 nm に発光ピークを持つ赤色発光、Er を添加したものからは 550 nm に発光ピークを持つ緑色発光を確認している [1-4][1-6]。しかしいずれも希土類元素であり、希少で高価であることに加え、輸入国が一部に偏っていることもあり入手性において問題がある。代替材料の開発が電子デバイス分野に限らず、あらゆる分野での課題となっている。そこで本章では希土類に変わる代替材料として Ag に着目した。Ag は CRT 用青色蛍光体などをはじめとした数多くの発光デバイスの材料として使用されており [3-1]、また Ag 等の金属ナノ粒子を添加した材料に光照射をすることによって発生する局所的電場による発光増強効果についても関心が寄せられているなど Ag 発光デバイスの材料としては非常に有望である [1-7]。本章では Ag を添加した添加タンタル酸化物薄膜からどのような光学的特性が得られるかを探ることを目的として研究を進めていく。

3-2 Ag 添加タンタル酸化物薄膜の作製

ここでは、本研究で作製した Ag 添加タンタル酸化物薄膜の作製条件を説明する。2 章で述べたとおり成膜には RF マグネトロンスパッタリング法を使用し、4 分割にした後、電気炉にてアニール処理を行った。

作製条件を表 3-1 に示した。作製条件は数多く存在するが、本研究ではアニール温度と Ag タブレット数の二つを変化させる。片方を変化させる場合はそれ以外の条件は同じになるように設定している。

アニールは空気中で 20 分間、スパッタリング条件の RF 電力は 200 W、導入ガスは Ar ガスを 15 sccm とした。

表 3-1 試料の作製条件

アニール 条件	アニール温度(°C)	700 800 900 1000
	アニール時の雰囲気	空気中
	時間(min)	20
スパッタリング 条件	Ag タブレット枚数 (枚)	1/4×2 1/4×3 1/4×4 1/4×5 1/4×6
	RF 電力 (W)	200
	Ar ガス流量(sccm)	15

	1/4×2	1/4×3	1/4×4	1/4×5	1/4×6
膜厚 (μm)	1.58	1.58	1.69	1.67	1.60

3-3 EPMA による組成分析結果

この章で使用した Ag : TaO_x 薄膜に含まれる Ag の濃度がタブレット枚数が変わることによってどのように変化しているのか EPMA によって分析を行なった。その結果を図 3-2 に示す。

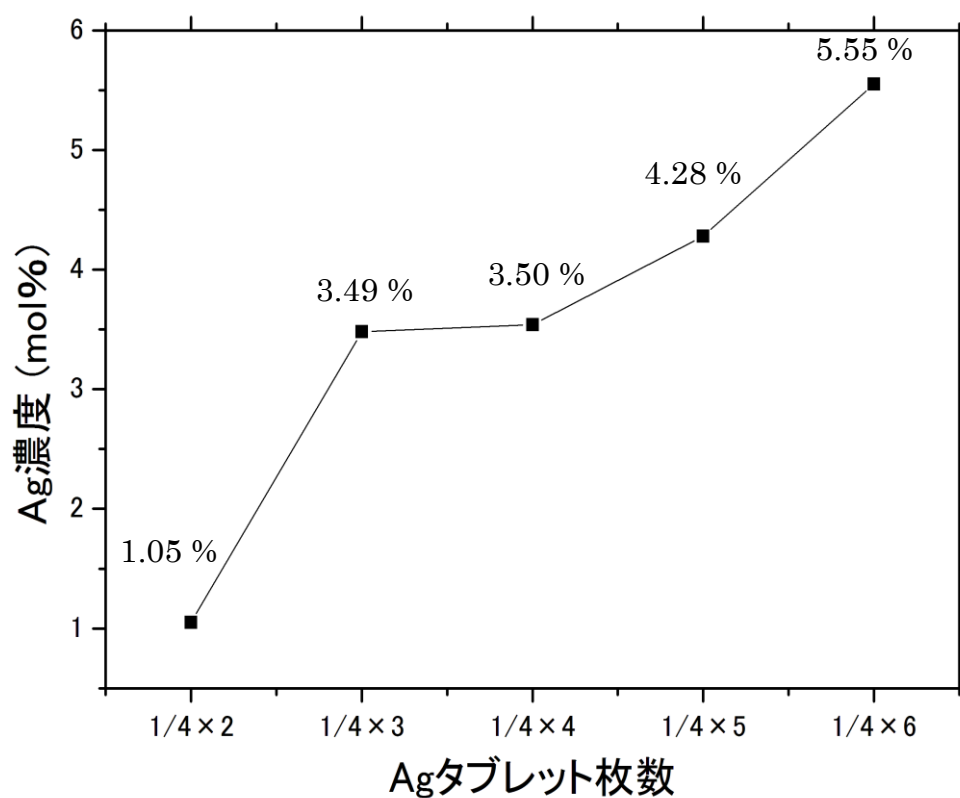


図 3-2 Ag : TaO_x 薄膜の Ag 濃度

使用するタブレットの枚数を増やすことで Ag 濃度が増加していることがわかる。このデータを用いて、この後の PL スペクトル測定、結晶性の評価等の考察を行う。

3-4 Ag 添加タンタル酸化物薄膜の PL スペクトル測定結果

3-4-1 アニール温度別 PL 測定結果

成膜条件を同一にし、アニール温度を 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C に変化させ、アニール温度によって試料の PL スペクトル測定がどのように変化するのを探った。

図 3-3, 3-4, 3-5, 3-6, 3-7 に測定した PL スペクトルのグラフを示す。

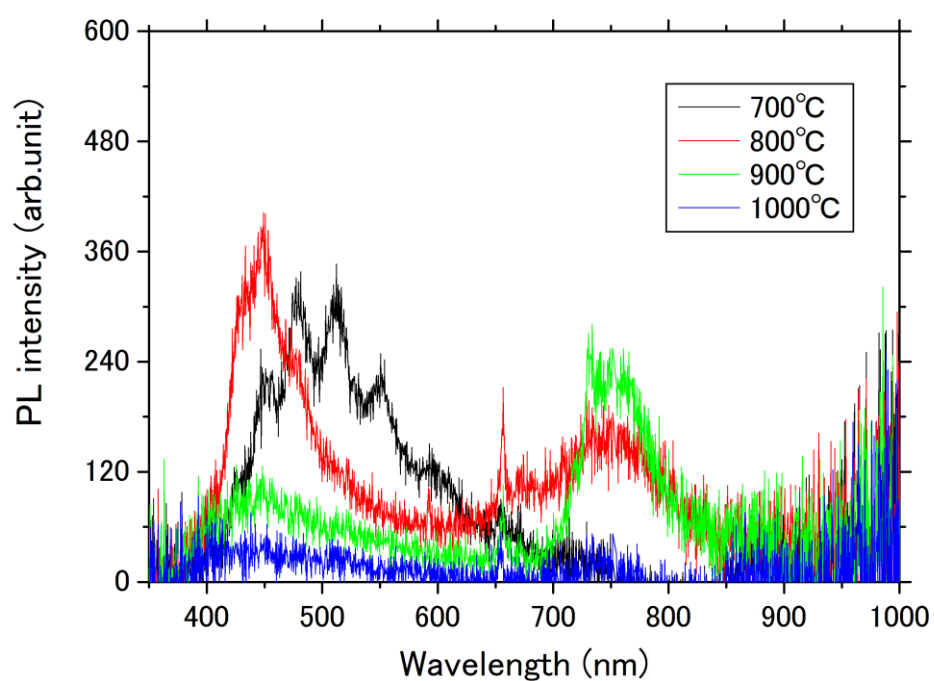


図 3-3 Ag タブレット 1/4×2 枚添加試料のアニール温度特性
(Ag 濃度 1.05 mol%)

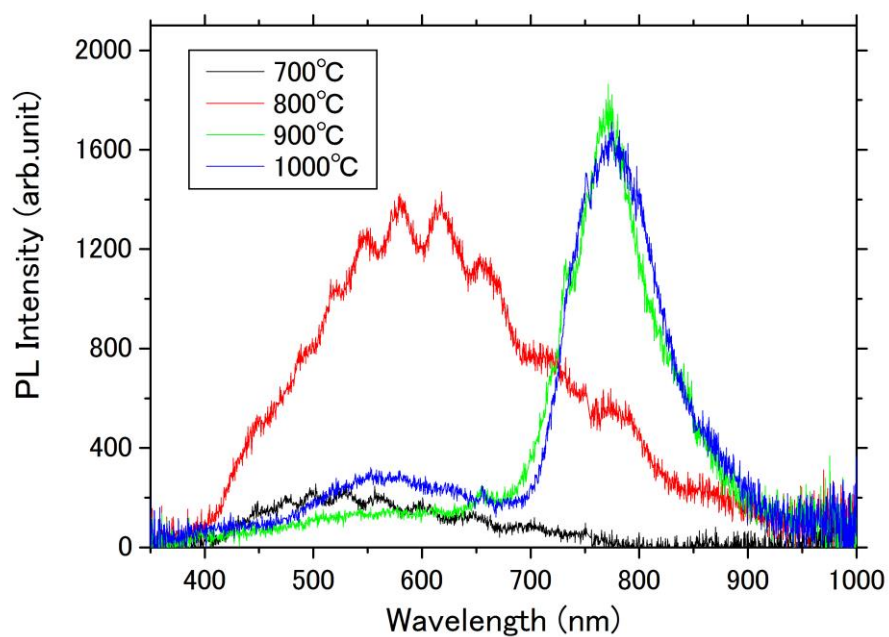


図 3-4 Ag タブレット 1/4×3 枚添加試料のアニール温度特性
(Ag 濃度 3.49 mol%)

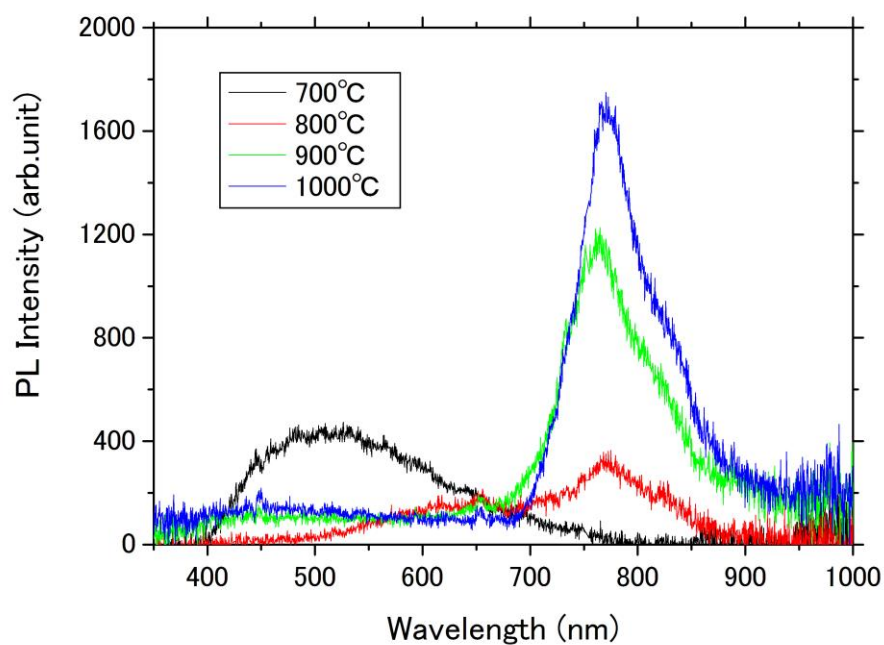


図 3-5 Ag タブレット 1/4×4 枚添加試料のアニール温度特性
(Ag 濃度 3.50 mol%)

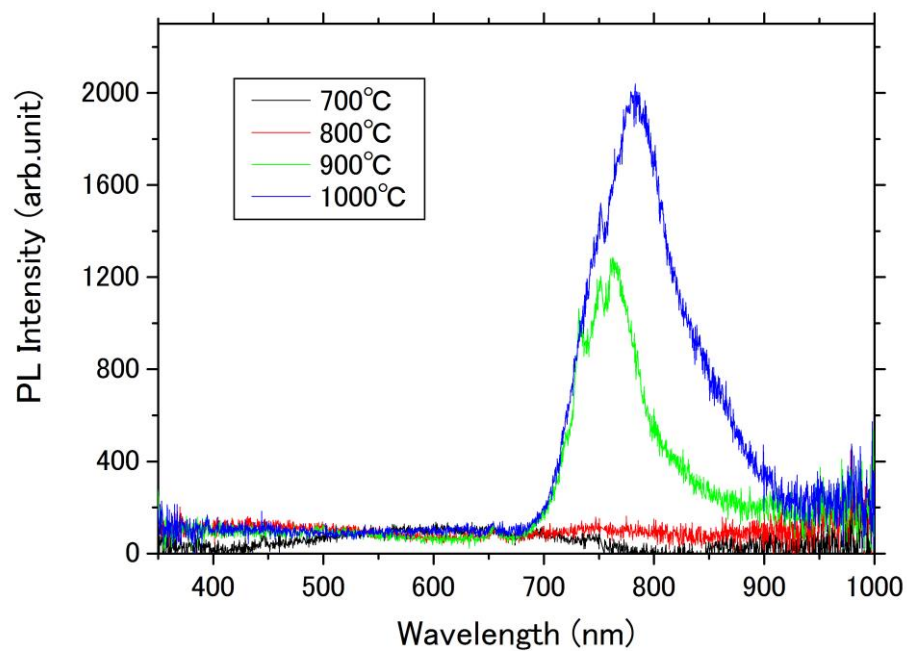


図 3-6 Ag タブレット 1/4×5 枚添加試料のアニール温度特性
(Ag 濃度 4.28 mol%)

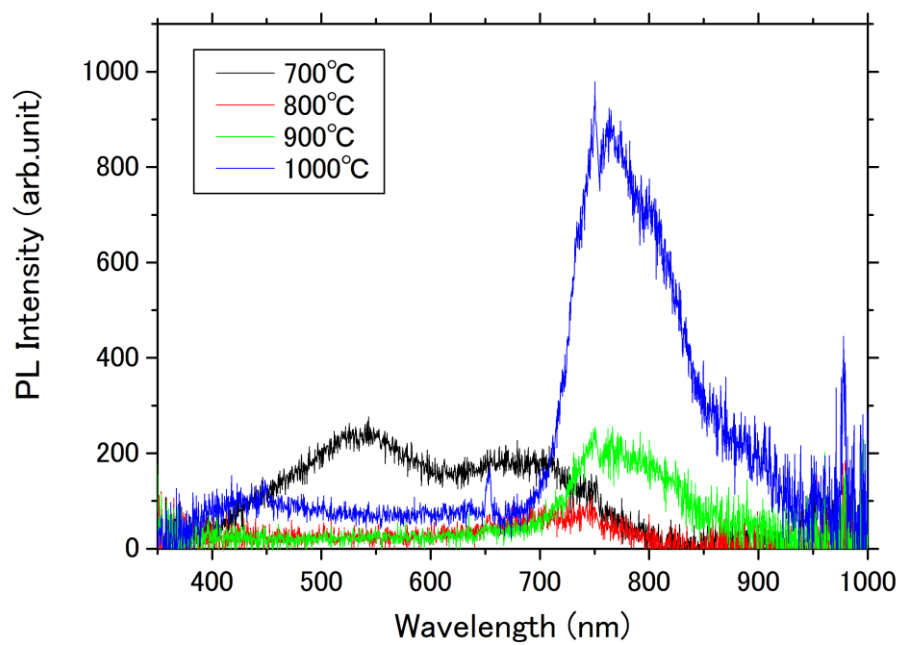


図 3-7 Ag タブレット 1/4×6 枚添加試料のアニール温度特性
(Ag 濃度 5.55 mol%)

Ag 添加タンタル酸化物薄膜では 400~600 nm 付近のブロードな発光ピークと 780 nm 付近を中心とする発光ピークの 2 つの発光ピークが確認できた。一概には言えないが、400~600 nm 付近のブロードな発光ピークは 700 °C, 800 °C でアニールした試料に多く見られ、780 nm 付近の発光ピークは 900 °C, 1000 °C でアニールした試料から確認することができた。アニール温度により発光特性は大きく変わることが確認出来た。700 °C, 800 °C アニールの試料では 400~600 nm にかけてのブロードな発光ピークが多く得られたが、試料ごとにピークの頂点が異なり、ピークが安定していないことから 700 °C, 800 °C 試料では欠陥準位が発光に影響しているのではないかと考えられる。また 900 °C, 1000 °C 試料において 780 nm 付近で発光ピークが確認されたが、今回の研究で初めて確認された発光ピークであり、Ag を添加したことで発生したものであると考えられる。比較的高いアニール温度で確認されたことから結晶構造などが発光に起因しているのではないかと推測できる。

3-4-2 Ag 濃度別 PL スペクトル測定結果

Ag の濃度による PL スペクトルの変化を調べるために添加する 1/4Ag タブレットの枚数を変え、Ag 濃度を変化させ、その他の条件は統一して試料の作製及び評価を行った。図 3-8, 3-9, 3-10, 3-11 に各 Ag 濃度別で成膜し 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C でアニールしたときの PL スペクトルを示す。また図 3-12 では 780 nm 付近の発光ピークにおける Ag 濃度別の発光強度を示す。

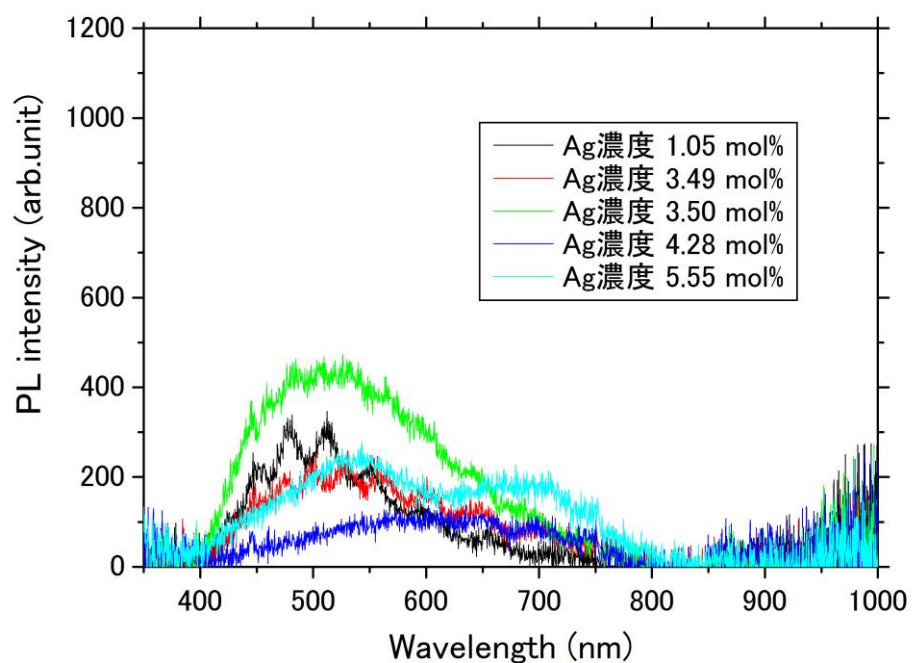


図 3-8 700 °C でアニールした Ag 濃度別 PL スペクトル

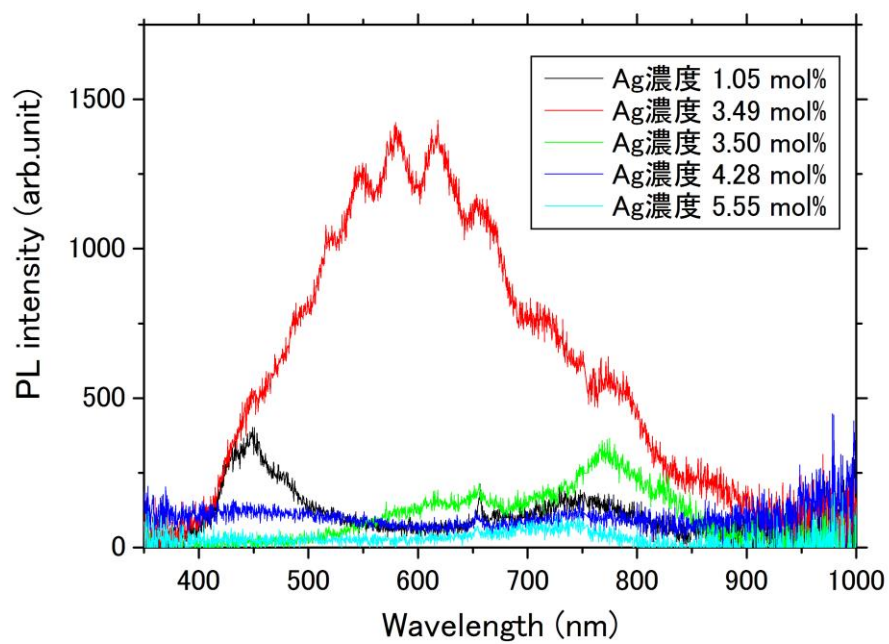


図 3-9 800 °Cでアニールした Ag 濃度別 PL スペクトル

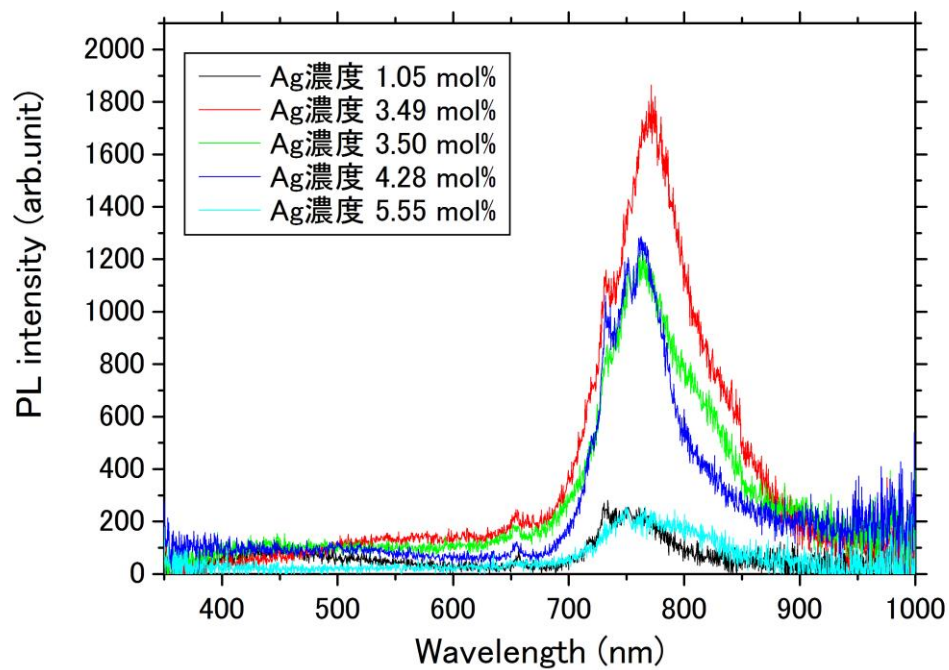


図 3-10 900 °Cでアニールした Ag 濃度別 PL スペクトル

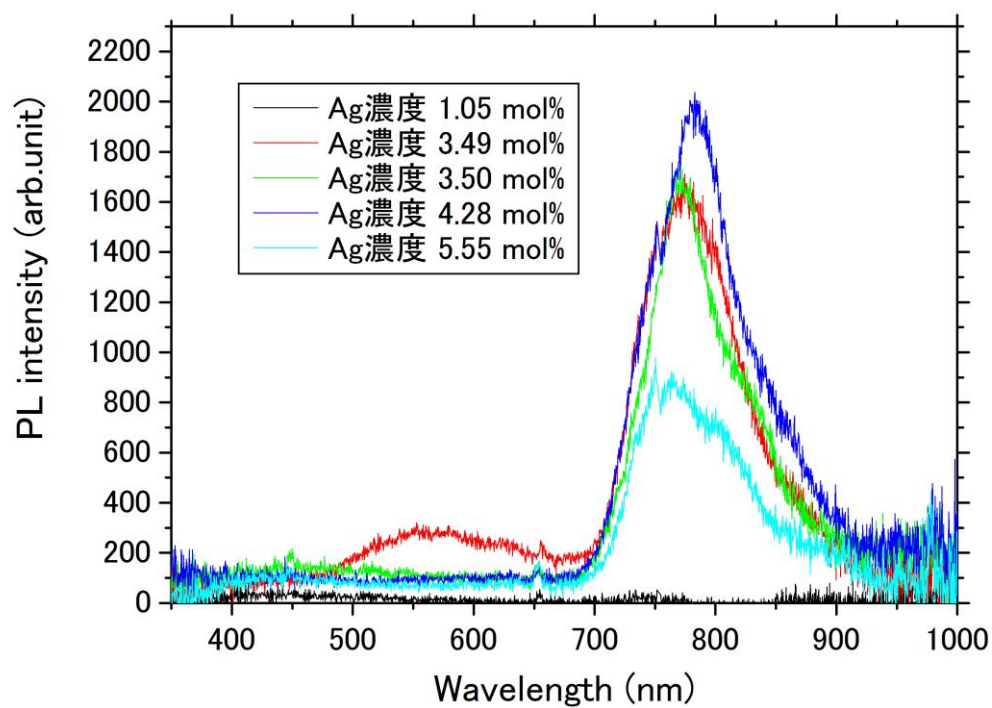


図 3-11 1000 °Cでアニールした Ag 濃度別 PL スペクトル

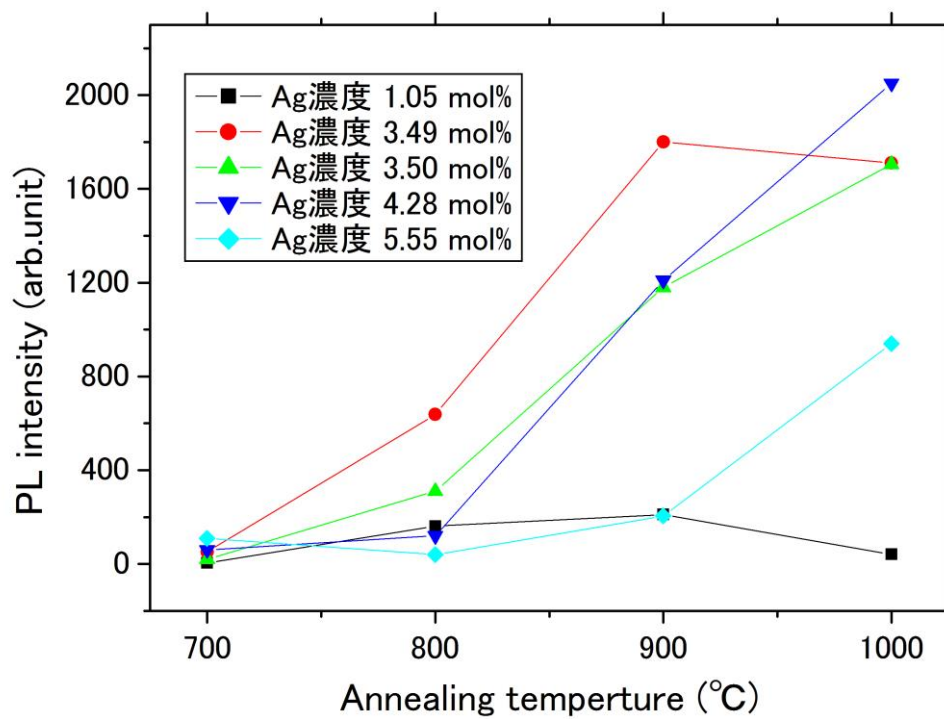


図 3-12 780 nm 付近における発光強度変化

比較的低温で発生する 400~600 nm のブロードな発光ピークはピークの波形、強度共に安定しておらず、Ag 濃度との関連性を見出すことができなかった。何も添加しないタンタル酸化物薄膜においても 700 °C でアニールしたものから 600 nm を中心とした同様のブロードなピークが確認されており [1-6]、Ag は発光に起因していないと推測される。780 nm 付近の発光ピークにおいては Ag 濃度との関連性が確認できる。図 3-11 に 780 nm 付近の発光ピークにおける発光強度の変化の様子を示したところ、最も発光強度が強かったのは Ag を 4.28 mol% 程度添加し、1000 °C でアニールした試料からである。また Ag 濃度 1.05, 5.55 mol% 添加の場合は発光強度が低い値となり、Ag 濃度と 780 nm 付近の発光ピークには関連性があると言える。

3-5 透過率測定結果

分光光度計により 1/4Ag×3 添加 TaOx 薄膜の透過率を測定した。図 3-13 に各アニール温度ごとの透過率測定結果を示す。光学的特性を調べることが目的だが、それ以外にも発光起源の解明のためでもある。本章始めにも触れたが Ag などの金属ナノ粒子に光が当たると、内部の電子が揺さぶられ電場に変化が起き、プラズモンと呼ばれる状態になる。金属の表面には、偏った自由電子の影響による強い電場が発生し、それが発光特性に影響を与える場合がある[1-7]。また金属ナノ粒子のプラズモン励起による局所電場と透過率測定を利用し、センシングを行う方法が存在し、[3-2] 透過率測定結果から薄膜の局所電場の存在を確認することができる。実際にプラズモン励起が発生していると思われる試料に反射率測定を行なったところ、300~500 nm 付近で反射率の増大が確認されている[1-7]。

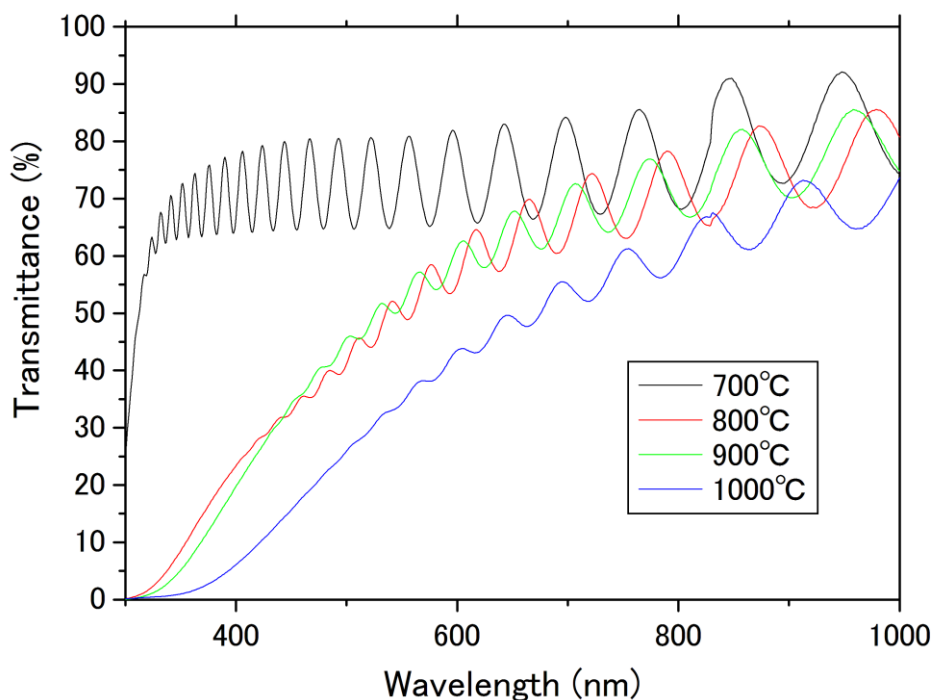


図 3-13 Ag1/4×3 添加 TaOx 薄膜の透過率測定結果
(Ag 濃度 3.49 mol%)

アニール温度があがるにつれ透過率が減少しているのが分かる。700 °Cでアニールした試料は肉眼でも無色透明であり、ほかの試料は白く濁った膜をしている。アニールによる結晶性の変化が関係していると考えられる。

プラズモン励起に関係した、特有の透過率の低下は確認できず、今回作製した試料においてはプラズモン励起による発光ピークの変化が起きたとは考えにくい。

3-6 XRD による結晶性評価

PL 測定により、400 nm～600 nm と 780 nm 付近を中心とする 2 つの発光ピークが確認できたが、これはアニール温度が変化したことによりピークに変化が起きたのだと推測できる。そこで結晶性と発光強度の関連性を調べるため、XRD を用いて結晶構造の解析を行なった。図 3-14, 3-15 に Ag タブレット 1/4×2 枚を使用した試料、図 3-16, 3-17 に Ag タブレット 1/4×3 枚を使用した試料、図 3-18, 3-19 に 1/4×5 枚を使用した試料の測定結果及び解析結果を示す。

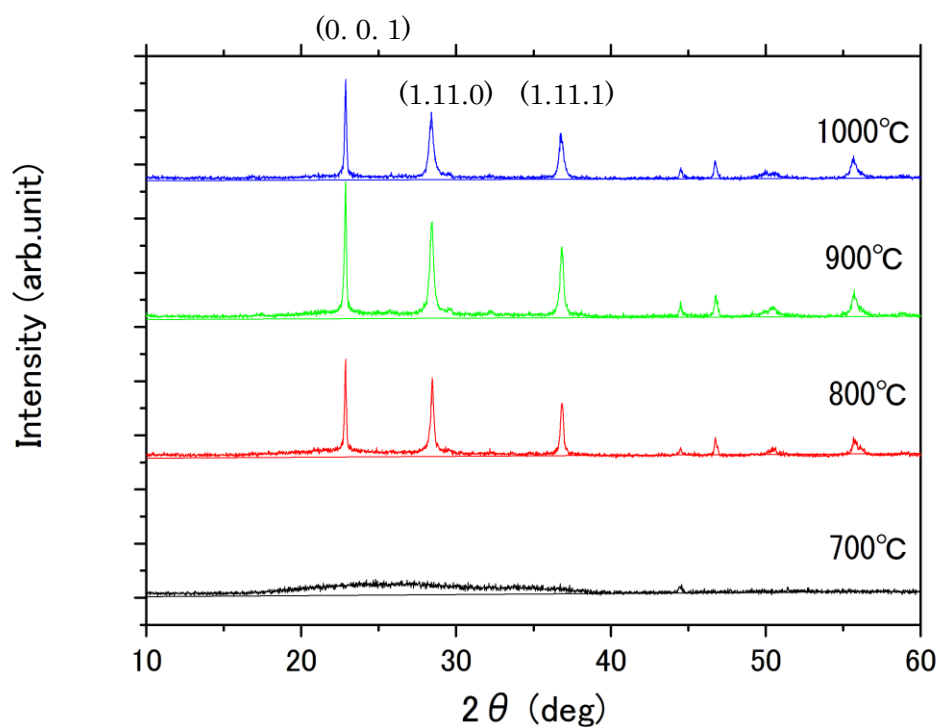


図 3-14 Ag タブレット 1/4×2 枚添加した試料の XRD 測定結果
(Ag 濃度 1.05 mol%)

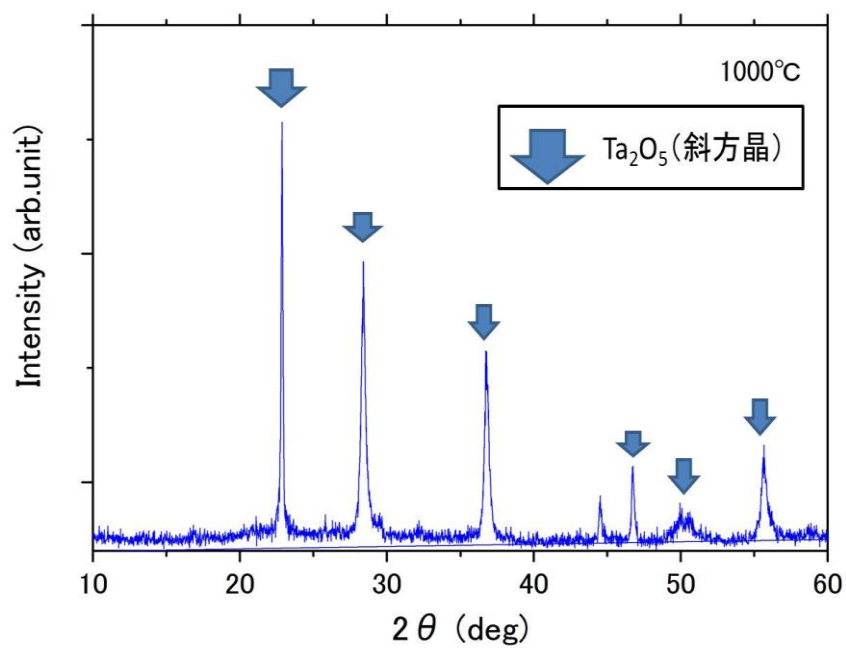


図 3-15 Ag タブレット 1/4×2 枚添加した試料の XRD 解析結果
(Ag 濃度 1.05 mol%)

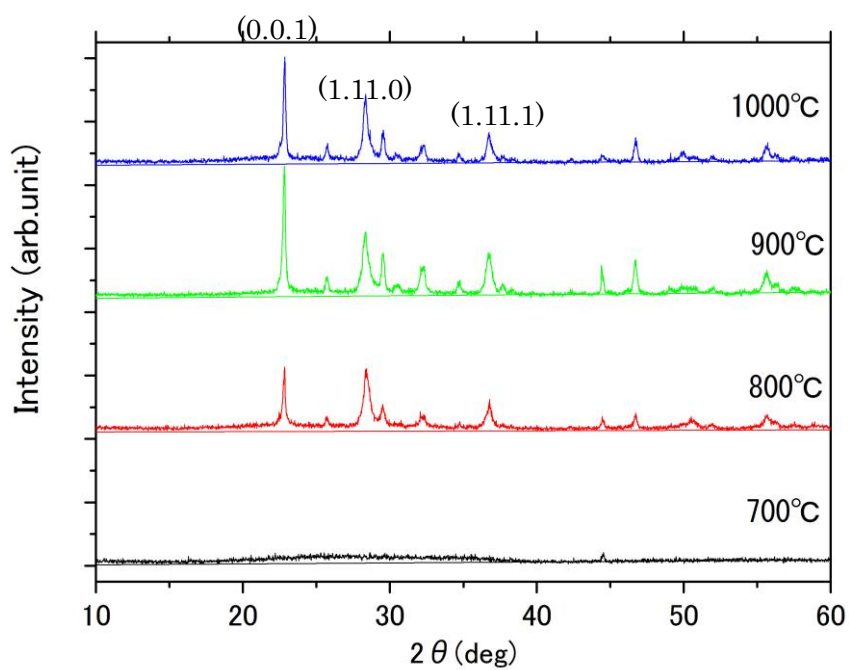


図 3-16 Ag タブレット 1/4×3 枚添加した試料の XRD 測定結果
(Ag 濃度 3.49 mol%)

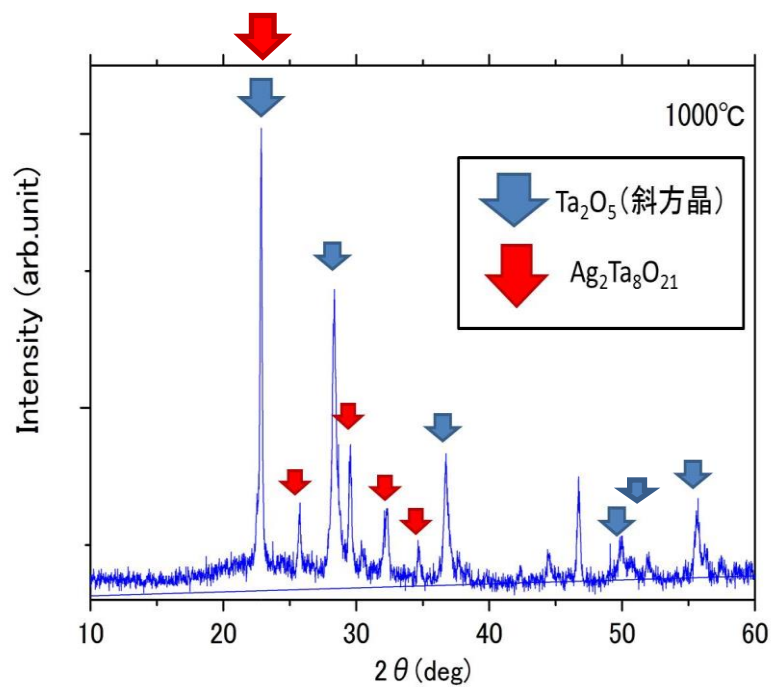


図 3-17 Ag タブレット 1/4×3 枚添加した試料の XRD 解析結果
(Ag 濃度 3.49 mol%)

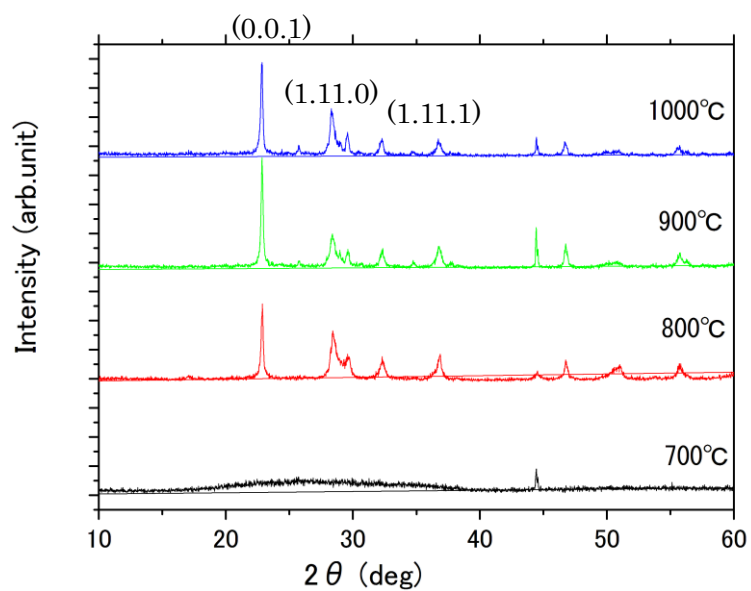


図 3-18 Ag タブレット 1/4×5 枚添加した試料の XRD 測定結果
(Ag 濃度 4.28 mol%)

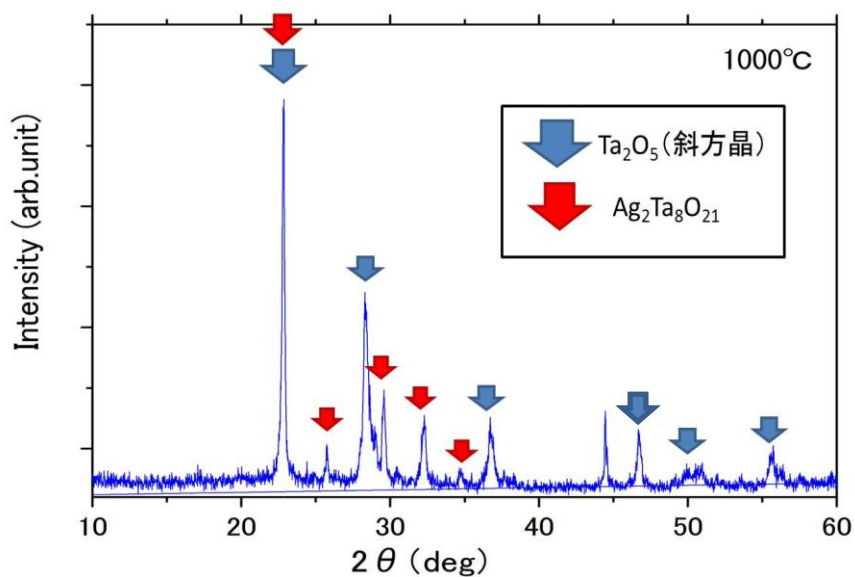


図 3-19 Ag タブレット 1/4×5 枚添加した試料の XRD 解析結果
(Ag 濃度 4.28 mol%)

今回使用した 3 つの試料のうち共通していることとして、700 °C でアニールした試料からは目立ったピークは確認できずアモルファスである可能性が高い点と 800 °C, 900 °C, 1000 °C でアニールした試料からはピークが確認できた点がある。

データベースと照らし合わせを行なったところすべての試料で斜方晶の Ta_2O_5 結晶を確認できた。[3-3]。

Ag を 1/4×3、1/4×5 枚添加したものではそれに加え $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶を確認することができた[3-4]。 $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶が明確に確認できた試料は 780 nm 付近での強い発光ピークを確認できているので、780 nm 付近の発光ピークと $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶の間に関連性があると考えられる。

Ag タブレット 1/4×2 枚を添加した試料については $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶が確認できずそれが発光強度が低くなった原因であると考えられる。

3-7 まとめ

この章では、スパッタリング法を用いた Ag 添加タンタル酸化物の発光特性に関して述べた。

まず、作製した試料からはアニール温度によって波長 400~600 nm 付近のブロードな発光ピークと 780 nm を中心とするピークの 2 つを得ることができた。

アニール温度の変化による PL スペクトル強度への影響は大きく、概ねアニール温度が 1000 °C にかけて 780 nm 付近で最も強い発光ピークになることがわかった。

各アニール温度で処理を施した試料で透過率測定を行なった。700°C において他に比べ高い透過率を示したが XRD の結果によりアニールによる結晶性の変化が大きいと考えられる。またプラズモン励起による透過率低下現象は確認できなかった。

XRD による結晶性評価も行った。1/4Ag タブレット 2 枚、3 枚、5 枚を使用し作製した試料からは共に 800 °C, 900 °C, 1000 °C において斜方晶の Ta_2O_5 の結晶の反応が確認された。1/4Ag タブレット 3 枚、5 枚を添加した試料ではそれに加え $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶が確認された。

780 nm 付近の発光ピークは比較的高いアニール温度の試料から確認でき、アモルファスである 700 °C でアニールした試料からは確認できなかった。このことから 780 nm 付近の発光ピークに結晶性が関係していると考えられる。

第4章 Er 及び Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価

4-1 はじめに

本章では Er と Ag を共添加した試料を作製と評価を行う。本研究室の過去の研究では Er を添加した試料から緑色の発光、Eu を添加した試料からは赤色の発光を得ている [1-4] [1-6]。しかしながら Er の緑色の発光は Eu の赤色発光と比べ非常に弱く、発光強度は約 1/20 程度である。そこで希土類イオンと金属ナノ粒子を共添加した材料では金属ナノ粒子のプラズモン励起に付随する強い電場により希土類由来の発光が増強されるという報告 [1-7] を参考に発光増大を試みた。

Er を材料に選んだもう一つの理由として、実際に溶融急冷法によりリン酸ガラスに塩化銀 (AgCl) と酸化エルビウム (Er_2O_3) を混ぜて作製した試料をレーザーで励起したところ Er 由来の発光が増強されることが報告されている点が挙げられる [4-1]。

本章ではスパッタリング法を用いても同様の発光増強効果が発生するのかを確認し、より強く鮮やかな緑色発光の試料を作製することを目的としている。

4-2 Er 添加したタンタル酸化物薄膜の作製

まず始めに比較のために Er のみを添加した TaOx 薄膜の作製を行なった。TaOx を母材とした Er : TaOx 発光デバイスはゾルゲル法やイオン注入によって作製された Er : TaOx が光励起により 550 nm や 670 nm 付近を中心とした発光現象が起こることが確認されており [1-3]、本研究室の過去の研究でも 550 nm, 670 nm において発光することが確認されている。図 4-1 に過去の Er : TaOx 薄膜の PL 測定結果の一例を示す。

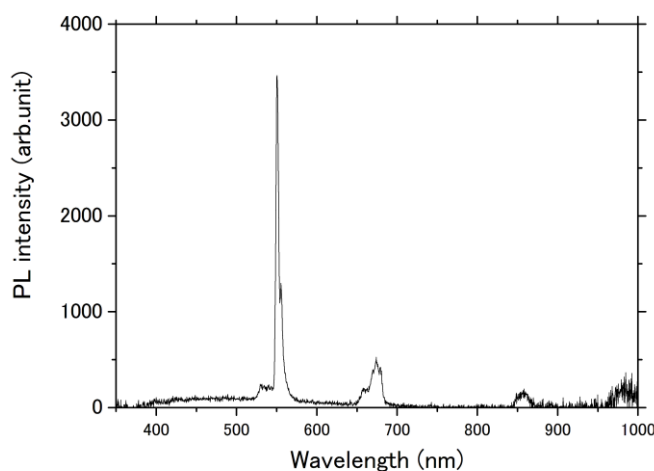


図 4-1 Er 添加 TaOx 薄膜の PL スペクトル測定結果

スパッタリング条件とアニール条件を表 4-2 に示す。

成膜後 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, の 4 つの温度で 20 分間アニール処理を行う
 以外は条件を変えずアニール温度での発光の確認を行なった。

表 4-2 Er 添加タンタル酸化物薄膜の作製条件

アニール 条件	アニール温度(°C)	700
		800
		900
		1000
スパッタリング 条件	アニール時の雰囲気	空気中
	時間(min)	20
	Er ₂ O ₃ タブレット枚数 (枚)	1/4×3
	RF 電力 (W)	200
	Ar ガス流量(sccm)	15
膜厚 (μm)		1.66

4-2-1 Er 添加タンタル酸化物薄膜の PL スペクトル測定結果

図 4-3 に Er 添加タンタル酸化物薄膜のアニール温度別 PL 測定結果を示す。すべての試料で緑色の発光を確認することができた。すべての試料で 550 nm 付近に発光ピークを確認できたが、700 °C, 800 °C でアニールした試料では 500 nm 付近にブロードな発光ピークが同時に存在しているためか肉眼では少しぼやけた緑色の発光であった。発光強度は 700 °C の試料が一番大きい、単色性という面では 900 °C, 1000 °C の試料の方が優れている。

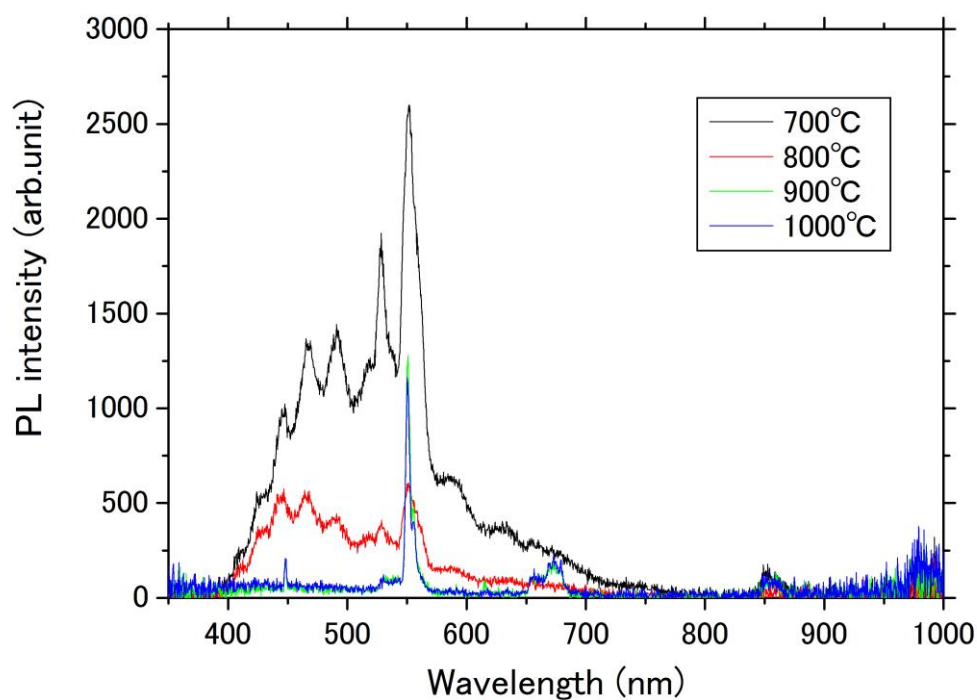


図 4-3 Er_2O_3 タブレット 1/4×3 添加 TaOx 薄膜の PL 測定結果

4-3 Er と Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の作製

次に Er と Ag を共添加した試料の作製を試みた。今回作製した試料の作製条件を表 4-4 に示す。成膜後、それぞれ 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C でアニール処理を 20 分間行なった。複数の材料を添加する場合は濃度の調整が難しく誤差が生じ、タブレット枚数と濃度が一致しない場合がある為、EPMA による組成分析によって濃度を測定し、その上で濃度別に 3 つの試料を用意した。

表 4-4 Er:Ag 添加タンタル酸化物薄膜の作製条件

	濃度 (高)	濃度 (中)	濃度 (小)
Er ₂ O ₃ タブレット枚数	1×2	1/4×4	1/4×3
Ag タブレット枚数	1/4×4	1/4×3	1/4×4
RF 電力(W)	200		
Ar ガス流量(sccm)	15		
Er 濃度 (mol%)	1.69	0.85	0.63
Ag 濃度 (mol%)	2.18	1.84	1.46
膜厚 (μm)	1.42	1.56	1.49

アニール 条件	アニール温度(°C)	700
		800
		900
		1000
	アニール時の雰囲気	空气中
	時間(min)	20

4-4 Er 及び Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の PL 測定結果

図 4-5, 4-6, 4-7 に Er:Ag 共添加タンタル酸化物薄膜の PL スペクトル測定結果を示す。

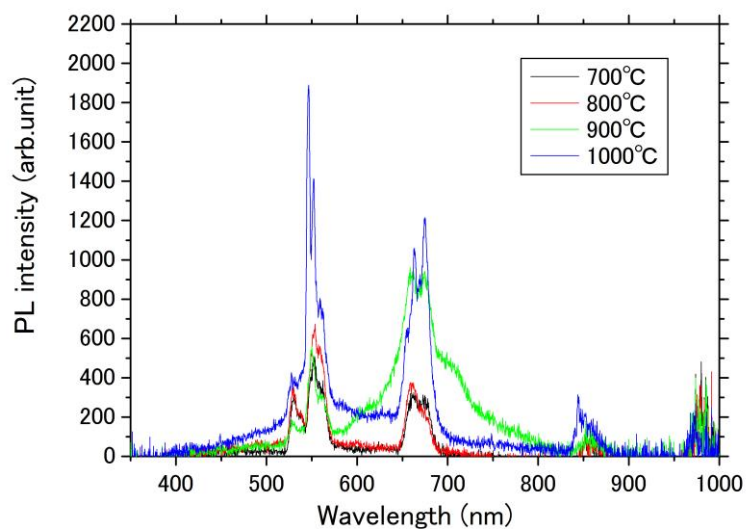


図 4-5 [濃度 (高)] Er:Ag 共添加タンタル酸化物薄膜のアニール温度別 PL 測定結果

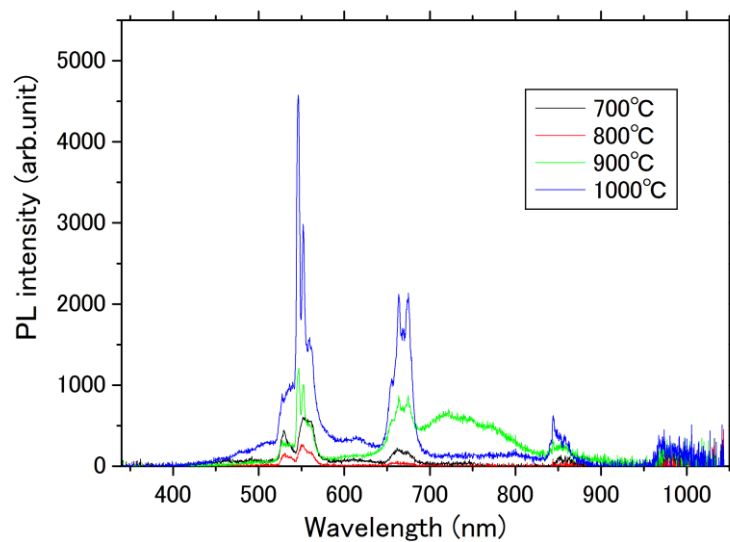


図 4-6 [濃度 (中)] Er:Ag 共添加タンタル酸化物薄膜のアニール温度別 PL 測定結果

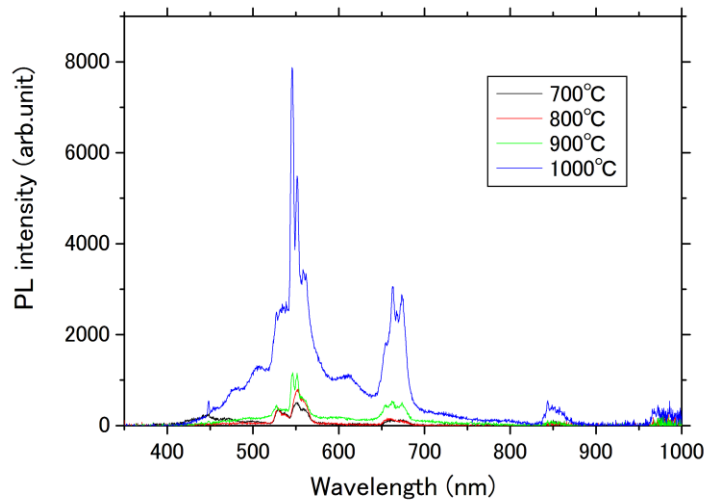


図 4-7 [濃度 (低)] Er:Ag 共添加タンタル酸化物薄膜のアニール温度別 PL 測定結果

最も強く発光した試料は 1000 °C でアニールしたものであり、主に 550 nm と 670 nm を中心とする 2 つの発光ピークを確認できた。この 2 つの発光ピークは Er : TaO_x 薄膜でも確認できており、過去の研究からも Er 由来の発光ピークであると考えられる。

また 900 °C において 700 nm 付近を中心とするブロードな発光ピークを確認できた。これは Er のみの試料では確認できず、Ag 由来の発光であると考えられる。

黄緑色の発光が確認できたが、全体に占める 670 nm の発光ピークの割合が高くなったことが原因であると考えられる。

4-4-1 Er:Ag 濃度と発光強度の関連性

図 4-8 に Er:TaO_x 薄膜と Er:Ag 共添加薄膜の PL スペクトル測定結果の発光強度比較を示す。

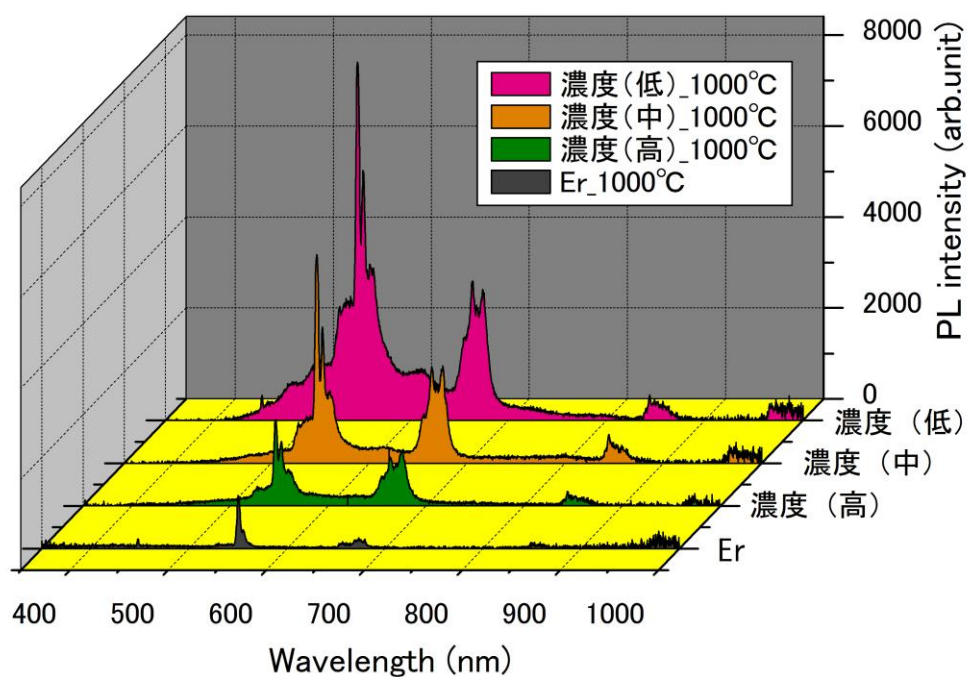


図 4-8 Er 添加タンタル酸化物との発光強度比較

PL スペクトル測定結果から Er:Ag 共添加試料は、Er のみを添加したものに比べ発光ピークが增強していることが確認できる。濃度(低)で発光強度が最大で 8000 程度と最も高い発光ピークを示した。同条件での測定でないので一概には言えないが、この数字は過去に作製した Er:TaO_x 薄膜の中でも最も高い数値となっている。

しかしながら 680 nm 付近の発光ピークが 550 nm の発光ピークよりも大きく増大したことから黄緑色の発光となってしまう単色性という面では悪化してしまった。

EPMA により測定した薄膜中の Er と Ag の濃度を参考に、発光強度との関連性を探った。図 4-9 には 550 nm における の発光ピークの濃度特性を示す。本論文では掲載していない試料も含めて使用している。最も強い発光強度の試料を基準にし色分けを行っており赤色が最も強く発光した試料であり黒色の点が最も発光強度が低かった試料となる。最も発光強度が強くなったのは Er のモル濃度が 0.5~0.75 mol%、Ag モル濃度が 1.5~2.0 mol% の場合であり、その条件もしくはこれより Er、Ag 濃度が低い場合が最適条件であると考えられる。

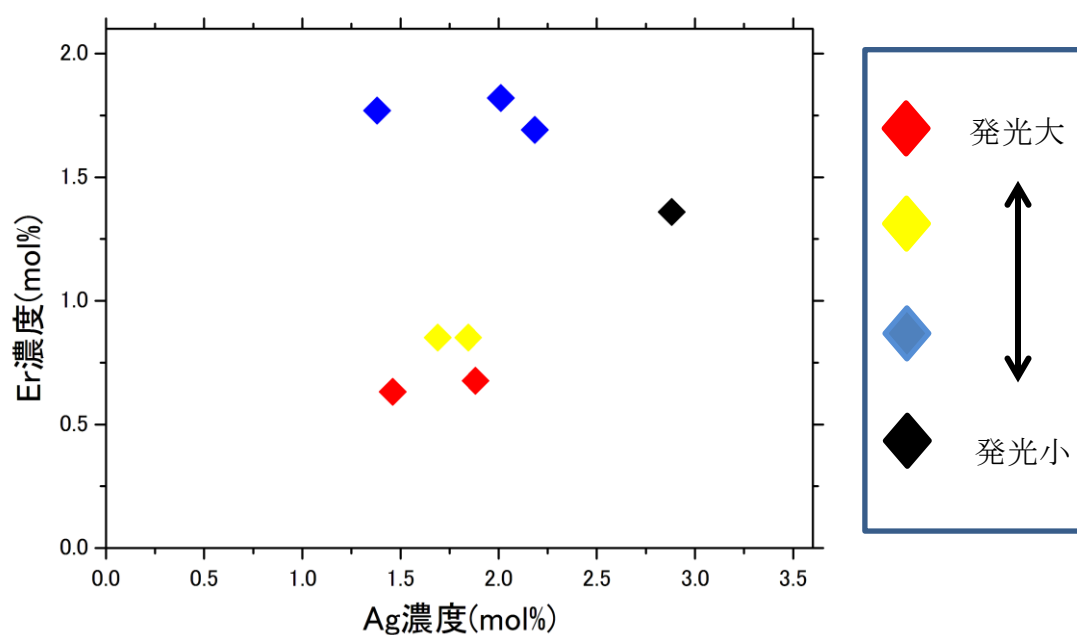


図 4-9 550 nm の発光ピークにおける発光強度と Er 及び Ag 濃度の関連性

4-5 透過率測定結果

3 章同様、光学特性の調査と、プラズモン励起との関連性を探るため。Er : Ag 共添加タンタル酸化物薄膜の透過率を測定した。図 4-10 は濃度（高）の試料を測定した結果である。

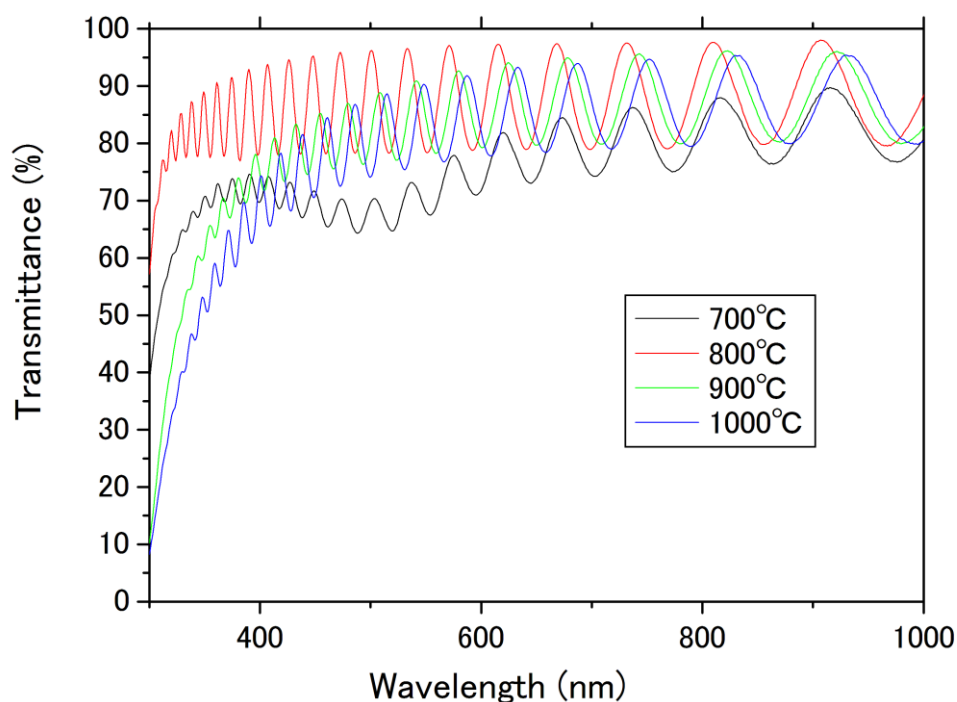


図 4-10 Er:Ag 共添加タンタル酸化物薄膜の透過率測定結果

全ての試料で無色透明の薄膜であるためか、Ag : TaO_x 薄膜に比べ高い透過率となった。その中でも最も高い透過率を示した試料は 800 °C でアニールした試料である。また 700 °C でアニールした試料で 500 nm 付近で透過率が低下している。プラズモン励起に付随する局所電場の影響と考えたが、700 °C でアニールした試料からは強い発光は確認されておらず、発光強度との関係性は薄いと考えられる。

4-6 XRD による結晶性評価

結晶性と発光強度の関連性を調べるため、XRD を用いて結晶構造の解析を行なった。図 4-11, 4-12 に濃度（高）の試料の測定および解析結果を、図 4-13, 4-14 に濃度（低）の試料の測定および解析結果を示す。

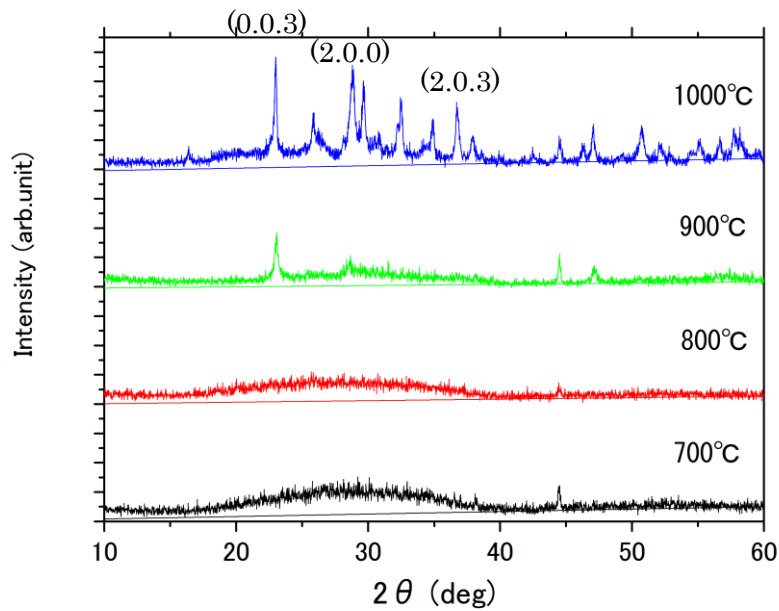


図 4-11 [濃度（高）]Er : Ag : TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

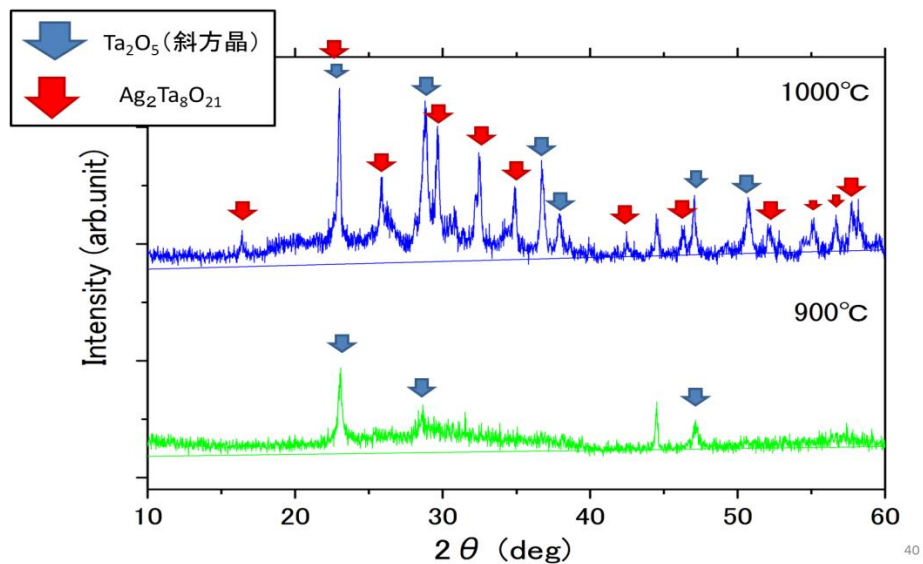


図 4-12 [濃度（高）]Er : Ag : TaO_x 薄膜の XRD 解析結果

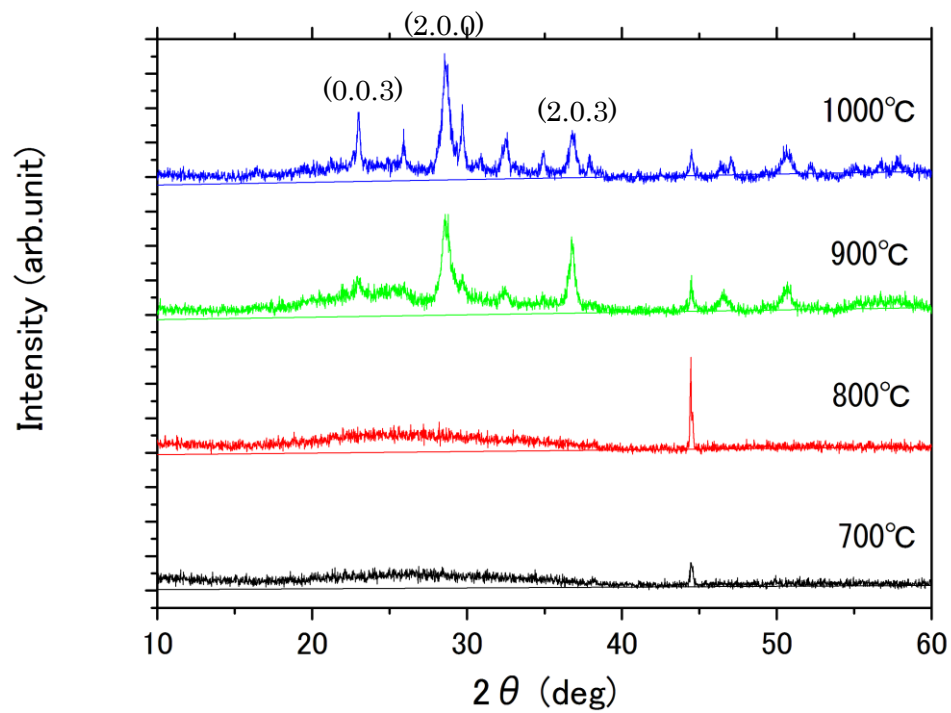


図 4-13 [濃度 (低)] Er : Ag : TaO_x 薄膜の XRD 測定結果

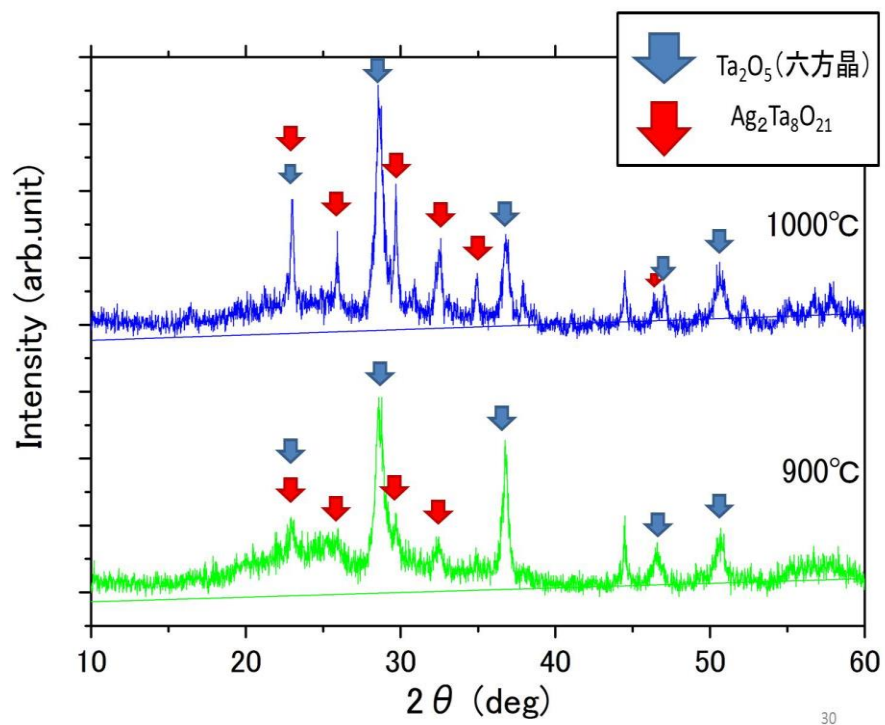


図 4-14 [濃度 (低)] Er : Ag : TaO_x 薄膜の XRD 解析結果

データベースで各ピークを照らし合わせたところピークの強度に差はあるが含まれている結晶に違いはなかった。まず 2 つの試料とも 700 °C, 800 °C においてはピークは確認できず、アモルファスである可能性が高い。

濃度（高）の試料では 900 °C において六方晶の Ta_2O_5 結晶[4-2]、1000 °C においてはそれに加え $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶[3-4]が確認された。

濃度（低）の試料においては 900 °C, 1000 °C において共に $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶と、六方晶の Ta_2O_5 結晶が確認できた。

最も発光の強い 1000 °C における 2 つの試料の違いとしては $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶のピークの大きさが異なる点がある。発光強度の強い試料ほど $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶のピークが大きく出ていることがわかる。

2 つの試料とも 900 °C から 1000 °C にかけて $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶のピークが増大しており、発光強度もそれと同様に増大していることが確認できた。

4-7 まとめ

本章では Er 添加タンタル酸化物薄膜と Er と Ag を共添加した試料の作製と評価を行なった。

Er を添加した試料からは、過去の研究と同様、550 nm と 680 nm 付近に発光ピークが確認され、肉眼で緑色の発光が確認できた。

次に Er と Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価を行い、Er を添加した試料との発光強度の比較を行なった。Er : Ag 共添加試料で最も高い発光ピークを示したものは全て 1000 °C でアニール処理を施したものであり、Er のみを添加した試料よりも強い発光を示した。Ag を共添加したことによる発光増強作用を確認することができ、強く発光する試料を作製という研究目的は達成することができた。

しかしその一方で 680 nm 付近の発光ピークが他に比べ大きく増大したことで黄緑色の発光となってしまう光の単色性という面では悪化してしまった。

また EPMA による組成分析から薄膜中の Er:Ag のモル濃度と発光強度の関連性を探った。その結果最も強く発光する条件として Er モル濃度は 0.5~0.75 %、Ag モル濃度は 1.5~2.0 % 程度もしくはそれ以下の濃度が最適条件であると考えられる。逆に Er、Ag の濃度を上げてしまうと発光強度が低下してしまうことが分かった。

XRD による結晶性の評価では $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ の結晶のピークと発光強度との関連性が見られた。

第 5 章 結言

第 1 章では緒言として、本研究の研究背景、研究目的などの概要を述べた。

第 2 章ではタンタル酸化物薄膜の作製法と評価法として、試料の作製手順と評価について述べた。タンタル酸化物を成膜する RF マグネトロンスパッタリング装置、フォトルミネッセンスを測定する実験系、透過率を測定するための分光光度計、結晶性の評価のための X 線回折法 (XRD)、定性分析を行うための EPMA についての説明を述べた。

第 3 章では、Ag 添加タンタル酸化物薄膜のアニール条件とスパッタリング条件を変えて作製と評価を行なった。400 nm から 600 nm 付近のブロード発光ピークと 780 nm 付近の発光ピークの 2 つの発光ピークを確認することができた。アニール条件を変更したところもっとも強い発光ピークを示した試料は 1000 °C でアニールした試料であり、780 nm 付近に発光ピークが現れた。スパッタリング条件を変更させて Ag タブレット枚数を変えて Ag 濃度を变化させた試料の作製を行い、評価を行った。780 nm 付近の発光においてタブレット枚数と発光強度との関連性が見えた。Ag の添加量が 3.5 ~ 4.0 mol% の場合に発光強度の強いピークを確認できた。

透過率測定を行なったところ 700 °C でアニールした試料で最も高い透過率となった。プラズモン励起に付随する局所電場による測定結果の変化は認められなかった。また、XRD による結晶性評価を行った。強度の強い試料全てにおいて結晶性が確認でき、PL スペクトルとアニール温度に関連性があることが分かった。

第 4 章では、Er : Ag 共添加タンタル酸化物薄膜の作製と評価を行ない、Ag による Er 発光の増強効果を確認した。

まず始めに Er を添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価を行なったところ、過去の研究で報告どおり、550 nm を中心とする緑色発光の試料を得ることができた。

Er と Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜の発光特性を探ったところ Er 由来である 550 nm と 670 nm の発光ピークにおいて、Er のみを添加したものに比べ発光が増大することが確認でき、Ag を添加したことによる、発光増強効果が得られた。

透過率測定を行なったところ 700 °C 試料において 500 nm 付近で透過率の一時的な低下が見られた。局所電場の影響が考えられるがその試料では発光強度の増強は確認できておらず、局所電場が発光を増強したとは言い切れない結果となった。

Er と Ag を共添加したタンタル酸化物薄膜は 1000 °C でアニールを施したものから最も強く発光した。そこで、XRD により結晶性の評価を行なったところ $\text{Ag}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ 結晶のピークと発光強度との間に関連性を見出すことができた。

今回共添加に使用した希土類元素は Er のみであったが、今回の結果から他の希土類元

素でも同様の増強効果が確認できるのではないかと考えられる。Eu 等に Ag を共添加した試料の作製を行うことで Ag の発光増強効果について深く考察できるのではないかとと思われる。

謝辞

今回修士論文作成に際して研究に取り組んだこの 3 年間、数多くの方々の力添えなくしてここまで至ることはできなかったと痛感しております。

指導教官である三浦健太准教授には日々の研究を通して常に的確なアドバイスをしていただきました。目標がどこにあるのかを見据え、それに対しどのように実行に移すべきかを考えながら行う研究は、技術者を目指す私にとってかけがえのない貴重な経験となりました。心から感謝しております。

宮崎卓幸准教授にはお忙しい中、本論文の審査をして頂き誠にありがとうございました。

花泉修教授には、実験の際に生じる問題点などを丁寧かつ的確なアドバイスをいただき日頃の研究をより充実したものにさせていただいたこと、非常に感謝しております。

野口克也技術専門職員には持ち前の幅広い知識をもって研究室の様々な設備においてサポートしていただき、円滑に研究を進められたことに非常に感謝しております。

修士 1 年の藤井涼介氏、島田桂祐氏には実験のサポートをしていただき、両名のおかげで実験を非常にスムーズに行うことができました。大変感謝しております。

同期院生、後輩の皆さんとは、実験が思うように進行しない際は悩みを分かち合い、実験により結果が得られた際には喜びを分かち合うことができました。皆様に感謝しております。

最後になりましたが私の願いを聞き届けていただき、大学院にて学ぶ機会を与えてくださった両親に心から感謝いたします。

多くの方にご指導いただき、また支えていただくことにより本論文は完成を迎えることができました。繰り返しになりますが、皆様には本当に感謝しております。

参考文献

- [1-1] LED の歴史
(http://www.tlt.co.jp/tlt/lighting_design/proposal/led_basics/led_history.htm)
- [1-2] M. Zhu, Z. Zhang, and W. Miao, “Intense photoluminescence from amorphous oxide films,” Appl. Lett., vol.89, 021915, July 2006.
- [1-3] 狩野一総, “タンタル酸化物を用いた光学薄膜の形成と評価に関する研究”, 群馬大学修士学位論文, 2011 年 3 月
- [1-4] 大澤拓視, “機能性材料を添加したタンタル酸化物薄膜の作製と評価に関する研究”, 群馬大学修士学位論文, 2014 年 3 月.
- [1-5] 鈴木鉄人, “スパッタリング法を用いた光機能性酸化物薄膜の作製と評価に関する研究” 群馬大学修士学位論文 2013 年 3 月
- [1-6] 伏木厳穰, “発光性薄膜の形成とデバイス応用技術に関する研究”, 群馬大学修士学位論文, 2009 年 3 月.
- [1-7] Geon Joon Lee Hee Soo Kim, Chong Seung Yoon, Jihye Kim, ” Optical and Structural Properties of Ag:Ta₂O₅ Nanocomposites” Nanoscience and Nanotechnology vol. 13, 3451-3454, 2013.
- [2-1] 麻蒔 立男, “薄膜作成の基礎 “ 日刊工業新聞社 pp.202-228.
- [3-1] 蛍光体同学会 “蛍光体ハンドブック” オーム社 pp279-280.
- [3-2] 岡本 隆之, 梶川 浩太郎 ” プラズモニクス 基礎と応用” 講談社 pp.186-188
- [3-3] JCPDS No.01-079-1375, PDF, International center for diffraction data: Newton square, PA.
- [3-4] JCPDS No.00-025-0922, PDF, International center for diffraction data: Newton square, PA.

- [4-1] Raja J. Amjad, M.R Sahar, S.K Ghoshal, M.R. Dousti, S. Riaz, B.A. Tahir
“Enhanced infrared to visible upconversion emission Er^{3+} doped phosphate glass:
Role of silver nanoparticles” Journal of Luminescence 132 (2012) 2714–2718.
- [4-2] JCPDS No.00-018-1304, PDF, International center for diffraction data:
Newton square, PA.